

Diskrete elektrochemische Modellierung und experimentelle Identifikation von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf Halbzellpotentialen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Stefan Schindler

aus

Karlsruhe

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Werner Tillmetz

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 2018

Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2018

Kurzfassung

Der kommerzielle Erfolg von Lithium-Ionen-Batteriespeichern in neuen Anwendungsfeldern wie der Elektromobilität hängt unter anderem entscheidend von der Langlebigkeit und Betriebssicherheit der Zellen im Batteriepack ab. Um diese zu gewährleisten, müssen Diagnose- und Überwachungswerkzeuge entwickelt werden, die das Alterungs- und dynamische elektrochemische Verhalten der Zellen in einem weiten Betriebsparameterbereich nachführen und das Auftreten alterungs- und sicherheitskritischer Betriebszustände zuverlässig detektieren können. Die dazu bisher verfügbaren Methoden genügen diesem Anspruch nur bedingt, da sie das Zellverhalten entweder nur in einem sehr eingeschränkten Parameterbereich beschreiben oder bestimmte Alterungsprozesse wie die Lithium-Metallabscheidung gar nicht oder nur unzureichend abbilden können. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der Fragestellung, inwieweit bestehende Diagnose- und Überwachungswerkzeuge so weiterentwickelt werden können, dass sie eine physikalisch motivierte, ganzheitliche Beschreibung der Ursache und Wirkung von Alterungsmechanismen unter Berücksichtigung der eingeschränkten Ressourcen von typischen Batteriemanagementsystemen gestatten. Der dabei verfolgte Ansatz beruht in großen Teilen auf der räumlichen und zeitlichen Separation der Effekte entsprechend ihrer Zuordnung zu den Halbzellen. Im Gegensatz zu bisherigen vollzellbasierten Ansätzen verspricht der halbzellbasierte Ansatz einen deutlichen Informationszugewinn und einen tieferen Einblick in Alterungsmechanismen, die hauptsächlich einer Elektrode der Zelle zugeordnet sind.

Zunächst wird eine Identifikationsroutine basierend auf dem Rückbau des aus zwei unterschiedlichen kommerziellen Zellformaten entnommenen Elektrodenmaterials in Dreielektrodengehäusen entwickelt, die die systematische und fehlerarme Bestimmung der wichtigsten elektrochemischen und thermischen Kenngrößen der Halbzellen (Leerlaufpotentiale, Halbzellimpedanzen, reversible Wärmequellen) gestattet. Für die Untersuchung der ratenlimitierenden elektrochemischen Prozesse in den Halbzellen kommt dabei die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten zum Einsatz, die die Trennung der elektrochemischen Prozesse anhand ihrer charakteristischen Zeitkonstanten ermöglicht. Um den Frequenzbereich der Identifikation hin zu Frequenzen unterhalb derer der monofrequenten Impedanzmessung zu erweitern, wird ein an die Literatur angelehntes Zeitbereichsverfahren entwickelt und erfolgreich anhand von Zeitbereichsdatensätzen beider Halbzellen validiert. Die komplementäre Impedanzanalyse im Frequenz- und Zeitbereich wird schließlich dazu verwendet, physikalisch motivierte Schaltmodelle beider Halbzellen vorzuschlagen und zu parametrieren.

Der darauffolgende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der zerstörungsfreien Diagnose von Alterungseffekten basierend auf den in der vorangegangenen Identifikation ausgemachten Kenn-

größen der Halbzellen. Dazu wird ein in der Literatur diskutiertes Alterungsmodell für die Anwendung auf die untersuchten zylindrischen Zellen parametrisiert und um bestimmte Teilspekte wie Ladezustandsabhängigkeit der Alterungseffekte erweitert. Im Bereich der kinetischen Alterungseffekte wird ein orts aufgelöstes Impedanzmodell vorgestellt, das den Einfluss der Stromdichteverteilung im spiralförmig gewundenen Elektrodenwickel auf die Impedanzcharakteristik der Rundzelle abbildet. Die eigentliche Alterungsvorhersage erfolgt über eine parametrische Darstellung der Verteilungsfunktionen der Halbzellen, die die Zuordnung der veränderten Impedanzcharakteristik der Vollzelle zu bestimmten halbzellassozierten Alterungsmechanismen ermöglicht. Abschließend werden die Teilmodelle zur Beschreibung thermodynamischer und kinetischer Alterung in einem gekoppelten Alterungsmodell zusammengeführt und in der Identifikation von Alterungseffekten im Tieftemperaturbetrieb der Zellen validiert.

Die Ergebnisse der ersten beiden Teilprojekte führen zum letzten großen Teil dieser Arbeit, der modellbasierten Echtzeitvorhersage von Alterungsprozessen am Beispiel von Lithium-Metallabscheidung. Dazu werden sowohl indirekte Verfahren beruhend auf der Detektion von elektrischen Anomalien im Relaxationsverhalten der Zellen als auch direkte Verfahren basierend auf der Vorhersage der dynamischen Halbzellpotentiale während der Zellladung vorgeschlagen und entwickelt. Für die direkte Vorhersage von Lithium-Metallabscheidung wird das in der vorangegangenen Identifikation aufgestellte Schaltmodell der Graphitelektrode um die Kinetik der Metallabscheidung erweitert. Das so erweiterte Halbzellmodell bildet die elektrischen Anomalien in der Relaxation vollständig ab und ermöglicht zudem eine orts aufgelöste Quantifizierung des in den Poren der Graphitelektrode metallisch abgeschiedenen Lithiums. Mit den in dieser Arbeit entwickelten spezifischen Methoden der experimentellen Identifikation und diskreten elektrochemischen Modellierung wird ein neues, eigenständiges Feld der Batteriecharakterisierung und -modellierung etabliert. Die Fähigkeit zur Diagnose und Prädiktion, die Übertragbarkeit auf beliebige Zellchemien bzw. -designs sowie die Möglichkeit zur räumlichen und zeitlichen Zuordnung der elektrochemischen Prozesse in der Zelle bei gleichzeitig vertretbarem Parametrisierungs- und Berechnungsaufwand heben die neu entwickelten Methoden von den bestehenden ab. Erstere stellen daher eine signifikante Weiterentwicklung mit Blick auf eine ganzheitliche, physikalisch motivierte Beschreibung des elektrochemischen und des Alterungsverhaltens von Batteriezellen in der Anwendung dar.

Abstract

The commercial success of lithium-ion based energy storage in newly emerging fields such as electric mobility highly depends, among others, on the durability and operational safety of the cells employed in the battery pack. For this purpose, diagnostic and monitoring tools have to be developed which allow to trace the degradation and dynamic electrochemical behavior of the cells in a wide operational parameter range, as well as to reliably detect aging or safety critical operation modes. In this regard, the currently available methods do not meet the minimum requirements because they either only predict the cell behavior in a very narrow operational range or they do not sufficiently resolve specific degradation processes such as metallic lithium deposition on top of the negative electrode during charging. Thus, the present thesis aims to refine the common diagnostic and monitoring approaches to establish a physically based, holistic description of the origin and impact of degradation mechanisms in lithium-ion cells, particularly taking into account the limited resources of battery management systems. Thereby, the approach is based on the temporal and spatial assignment of the electrochemical processes to the half cells of the battery cell. In contrast to common full-cell based approaches, the half-cell based approach promises a significant gain of information and a deeper insight into degradation mechanisms mainly associated to one electrode of the cell. The first part of the thesis addresses the issue of identification based on the experimental investigation of the electrochemical and thermal properties of electrode material harvested from two different commercial cells in three electrode housings. For the identification of the polarization losses in the frequency domain, distribution of relaxation times analysis is used which allows to separate the main contributions according to their characteristic time constants. Further, the frequency range of the identification is extended using an adapted time domain method derived from literature. The combined frequency and time domain approach is used to propose physically motivated equivalent circuit models for both half-cells and to determine the model parameters.

In the following part of the thesis, the previously identified electrochemical parameters of the half-cells are applied to develop a diagnostic and prognostic degradation model. Therefore, a degradation model derived from literature is set up and parametrized for the two investigated cells. Subsequently, a physically based model extension is proposed to cover the state of charge dependency of the underlying degradation effects. In context of kinetic degradation, a spatially resolved impedance model of the studied cylindrical cells is developed and supplemented by a degradation model based on a novel parametric representation of the distribution of relaxation times. The combination of impedance and degradation model allows to assign the impedance

growth on full cell level to specific half-cell associated aging mechanisms. Finally, the two sub-models describing thermodynamic and kinetic degradation, respectively, are merged into a coupled degradation model. The latter is validated by a low temperature cyclic degradation scenario found in a previous publication of our workgroup.

The results of the first two parts lead to final topic of the thesis which is the model based, real-time detection of degradation processes at the example of lithium deposition. Therein, both indirect and direct methods are presented. The former address the electrical anomalies observed during voltage relaxation after a preceding deposition step, whereas the latter are based on the prediction of the dynamic half-cell potentials during charging of the cell. For the prediction of the half-cell potentials in the time domain, the previously developed impedance based model of the graphite half cell is extended by the kinetics of the lithium deposition reaction. The extended model entirely maps the electrical anomalies of the voltage relaxation phase and provides a spatially resolved estimate of the lithium mass deposited in the pore space of the graphite electrode.

Summing up the developed methods, a novel independent field of battery characterization and modeling could be established. The capability to both diagnose and predict cell behavior, the transferability to other cell chemistries and designs, respectively, and the ability to spatially and temporally assign the electrochemical processes render the developed methods exclusive compared to common ones. Thus, the former pose a significant development towards a holistic, physically based description of the electrochemical and degradation behavior of battery cells in real-world applications.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Institut Ulm / Karlsruher Institut für Technologie unter der externen Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, Leiter des Lehrstuhls Elektrische Energiesysteme an der Universität Bayreuth.

Demnach gilt mein herzlicher Dank Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, der mir die Chance zur Promotion an seinem noch jungen Lehrstuhl gab und durch sein reges Interesse und seine kollegiale, hilfsbereite Art wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beitragen hat. Prof. Dr. Tillmetz möchte ich meinen Dank für die Übernahme des Ko-Referats und für die spannenden Einblicke in die Herausforderungen industrienaher Batterieforschung aussprechen.

In meiner Zeit am Helmholtz-Institut Ulm bin ich mit vielen interessanten Forschungsgebieten und den dahinter stehenden Persönlichkeiten in Kontakt gekommen. So entstanden immer wieder fruchtbare Diskussionen zu Überschneidungsthemen und Möglichkeiten des interdisziplinären Austauschs. Besonders hervorheben möchte ich dabei die Zusammenarbeit mit Dr. Roswitha Zeis und ihrer Arbeitsgruppe, die mir einen interessanten Einblick in die Charakterisierung von HT-PEMFC Brennstoffzellen ermöglichte. Im Bereich der Referenzelektrodenentwicklung möchte ich mich bei Alberto Varzi und Markus Ding bedanken, die mich bei der Präparation des Slurrys und der Beschichtung mit Rat und Tat unterstützten. In Bezug auf die Simulation von Lithium-Metallscheidung und des Alterungsverhaltens der Zellen durch SEI-Wachstum waren die Diskussionen mit Simon Hein und Fabian Single von besonderer Hilfe. Für die wertvolle Mitarbeit bei der experimentellen Untersuchung von Batterieelektroden und der Mitentwicklung des Zeitbereichsmodells danke ich meinem Mitarbeiter Seyedmehdi Hosseinasab, der die Arbeiten in der Systemgruppe für mehr als ein Jahr begleitete. Am Ende meiner Promotionszeit stießen zwei neue, sympathische Arbeitskollegen zur Systemgruppe hinzu, Alexander Höfling und Magdalena Mandl, die mir fachlich wie nicht-fachlich große Freude bereiteten.

Viele der Arbeiten entstanden in engem fachlichen Austausch mit der Abteilung Batteriesystemtechnik des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung. In diesem Zusammenhang möchte ich mich zunächst bei Dr. Harry Döring bedanken, der mir die Mitarbeit im Fachbereich EcA ermöglichte. Mein besonderer Dank gilt darüber hinaus Andreas Wagner, der mich bei den Mikroskopieschnitten der untersuchten Rundzellen unterstützte und durch sein ausgeprägtes Grundlagenwissen im Bereich Mess- und Hochfrequenztechnik wesentlich

zur Interpretation von Messfehlern in der Impedanzanalyse beitrug. Nicht unerwähnt bleiben soll mein langjähriger Doktorandenkollege Marius Bauer, mit dem ich in engem fachlichen Austausch stand und den ich auch abseits der Arbeit als sympathischen, aufgeschlossenen Wegbegleiter kennengelernt habe.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Familie und meiner langjährigen Lebensgefährtin Linda Makni für die fortwährende Unterstützung und Rückhalt bedanken, ohne die ich nie an dieses Ziel gelangt wäre.

Ulm, im August 2018

Stefan Schindler

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	V
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung und Gliederung	3
2 Grundlagen	7
2.1 Lithium-Ionen-Zelle	7
2.1.1 Funktionsprinzip	7
2.1.2 Komponenten und Aktivmaterialien	8
2.1.3 Elektrochemische Kenngrößen und Transportprozesse	13
2.2 Alterungsprozesse	17
2.2.1 Kathodenalterung	18
2.2.2 Anodenalterung	19
2.3 Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen	21
2.3.1 Leerlaufspannungsverhalten	21
2.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	24
2.3.3 Validität gemessener Impedanzspektren	26
2.3.4 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	27
2.3.5 Puls-Fitting	30
2.4 Modellierung des elektrochemischen Verhaltens	33
2.4.1 Klassifizierung der Modelle	33
2.4.2 Ersatzschaltbild-basierte Modelle	34
3 Experimentelle Identifikation auf Elektrodenebene	45
3.1 Zellöffnung und Elektrodenpräparation	46
3.2 Zell- und Messsetup	50
3.2.1 Halb- und Vollzellaufbau	50
3.2.2 Instrumentation	55
3.3 Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens	55
3.3.1 Ruhepotentiale	56
3.3.2 Elektrochemische Impedanz	58
3.3.3 Identifikation im Zeitbereich	70
3.3.4 Abgeleitete Impedanzmodelle der Halbzellen	73

3.4	Charakterisierung des thermischen Verhaltens	77
3.5	Bewertung und Zusammenfassung	79
4	Modellgestützte Diagnose von Alterungseffekten	81
4.1	Stand der Technik	82
4.2	Thermodynamische Alterung	87
4.2.1	Bestimmung der Elektrodenbalancierung	87
4.2.2	Leerlaufkennlinien-basiertes Alterungsmodell	90
4.2.3	Ladezustandsabhängige Alterung der Halbzellen	92
4.3	Kinetische Alterung	93
4.3.1	Rekonstruktion der Zellimpedanz basierend auf Halbzellimpedanzen . .	94
4.3.2	Alterungsmodell basierend auf verteilten Relaxationszeiten	105
4.3.3	<i>Anwendung:</i> Identifikation von Übergangsmetall-Auslösung in NMC/Graphit-Zellen	110
4.4	Kopplung thermodynamischer und kinetischer Alterung	113
4.4.1	Modellansatz	113
4.4.2	<i>Anwendung:</i> Identifikation von langfristigen Alterungseffekten durch Lithium-Metallabscheidung	117
4.5	Bewertung und Zusammenfassung	123
5	Verfahren zur Operando-Detektion von Alterungsprozessen	125
5.1	Stand der Technik	126
5.2	Indirekte Detektion von Lithium-Metallabscheidung	130
5.2.1	Mischpotential in Spannungsrelaxation	132
5.2.2	Impedanz-Relaxation	141
5.2.3	Kritische Diskussion	147
5.3	Direkte Detektion von Lithium-Metallabscheidung	148
5.3.1	Diskretes elektrochemisches Modell	149
5.3.2	Modellerweiterung um Lithium-Metallabscheidung	158
5.3.3	Kritische Diskussion	167
5.4	Bewertung und Zusammenfassung	168
6	Zusammenfassung	171
	Literaturverzeichnis	179
	Tabellenverzeichnis	205
A	Anhang	207
A.1	Untersuchte Zellen	207
A.2	Bestimmung geometrischer Parameter in 18650 Zellen über lichtmikroskopische Schnittbilder	208

A.3	Identifikation in symmetrischen Lithium-Lithium-Zellen	209
A.4	Betreute studentische Arbeiten	212
A.5	Publikationsliste	213
A.6	Lebenslauf	216

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen (alphabetisch)

BOL	<i>Begin of Life</i> (Neuzustand der Zelle)
CC	<i>Constant Current</i> (Lade- / Entladeverfahren)
CCCV	<i>Constant Current Constant Voltage</i> (Lade- / Entladeverfahren)
CMC	Carboxymethylcellulose (Bindermaterial)
CNLS	<i>Complex Nonlinear Least Squares</i> (Methode der kleinsten Quadrate)
CV	<i>Constant Voltage</i> (Lade- / Entladeverfahren)
DMC	Dimethylcarbonat (organisches Lösungsmittel)
DRT	<i>Distribution of Relaxation Times</i> (Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten)
DVA	<i>Differential Voltage Analysis</i> (differentielle Spannungsanalyse)
EC	Ethylencarbonat (organisches Lösungsmittel)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOL	<i>End of Life</i> (Ende der Lebensdauer der Zelle)
ESB	Ersatzschaltbild (-Modell)
GgP	Gleichgewichtspotential
ICA	<i>Incremental Capacity Analysis</i> (inkrementelle Kapazitätsanalyse)
IWA	Innenwiderstandsanstieg
KK	Kramers-Kronig-Validitätstest
KV	Kapazitätsverlust
LAM	<i>Loss of Active Material</i> (Aktivmaterialverlust)
LCO	Lithium-Cobaltoxid (Kathoden-Aktivmaterial)
LFP	Lithium-Eisenphosphat (Kathoden-Aktivmaterial)
LLI	<i>Loss of Lithium Inventory</i> (Verlust zyklisierbaren Lithiums)
LMO	Lithium-Manganspinell
LTO	Lithium-Titanat (Anoden-Aktivmaterial)
LZI-System	Lineares zeitinvariantes System
MCMB	<i>Mesocarbon Microbead</i> (synthetische Graphitart)
NMC	Lithium-Nickelmangancobaltoxid (Kathoden-Aktivmaterial)
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon (organisches Lösungsmittel)

OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Leerlaufspannung der Vollzelle)
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Ruhepotential der Halbzelle)
PF	<i>Peak-Fitting</i>
pOCV	pseudo-OCV (Niederratige Konstantstrom-Ladung bzw. Entladung)
PVdF	Polyvinylidenfluorid (Bindermateria)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Passivierungsschicht der Anode)
SOC	<i>State of Charge</i> (Ladezustand der Zelle/Elektrode)
SOH	<i>State of Health</i> (Alterungszustand der Zelle/Elektrode)

Formelzeichen (alphabetisch)

Symbol	Bedeutung	Einheit
a_i	Aktivität von Spezies i	-
c_i	Konzentration von Spezies i	mol
d	Dicke	m
f	Frequenz	Hz
g	Relative Verteilung der Zeitkonstanten	s
h	Absolute Verteilung der Zeitkonstanten	Ω s
f_i	Aktivitätskoeffizient von Spezies i	1/mol
i_0	Austauschstrom	A
j_0	Austauschstromdichte	A/cm ²
j_i	durch Spezies i getragene Stromdichte	A/m ²
k_i	Reaktionsrate	m/s
l	Länge	m
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
r	Rate	-
t	Zeit	s
t_i	Überföhrungszahl von Spezies i	-
u_i	Beweglichkeit von Spezies i	m ² /V s
z	Ladungszahl	-
A	Fläche	m ²
C	C-Rate	Ah/h: 1 C = C/h
C	Kapazität	As bzw. As/V =: F
C_{verlust}	Abs. Kapazitätsverlust	As
C_{rest}	Abs. Restkapazität	As
ΔC	Differentielle Kapazität	F
D	Durchmesser	m
E_a	Aktivierungsenergie	eV
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH	Enthalpie	J/mol
I	Strom	A
L	Induktivität	H
M	Molare Masse	kg/mol
N	Anzahl (von Segmenten)	-
N_i	Flussdichte von Spezies i	mol/cm ² s
N_M	MacNullin-Zahl	-

P	Prozess	-
Q	Ladedurchsatz	As
\dot{Q}	Wärmefluss	W/m ²
R	Widerstand	Ω
S	Gütemaß	a.u.
ΔS	Reaktionsentropie	J/mol K
SOC	Ladezustand (engl. <i>State of charge</i>)	-
T	Zeitdauer	s
T	Temperatur	K bzw. °C
U	Spannung	V
U_{Klemm}	Klemmenspannung	V
U_{OCV}	Leerlaufspannung	V
U_{dyn}	dynamische Spannung	V
Z	Elektrochemische Impedanz	Ω
Z'	Realteil der elektrochemischen Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der elektrochemischen Impedanz	Ω
α	Ladungstransferkoeffizient	-
ϵ_{por}	Porositätskoeffizient	-
ζ	Admittanzbelag des Interkalationspfades	S/cm
η	Überspannung	V
θ	Drehwinkel	°
κ	Skalierungsfaktor	-
λ	Regularisierungsparameter	-
$\tilde{\mu}_i$	Elektrochemisches Potential von Spezies i	V
μ_i	Chemisches Potential von Spezies i	V
ξ	Verschiebungsoperator	a.u.
σ	Leitfähigkeit von Spezies i	S
τ	Zeitkonstante	s
τ_{por}	Tortuositätskoeffizient	-
ϕ	Phase	-
Φ	Potential	V
Φ_0	Ruhepotential	V
Φ_{00}	Standard-Ruhepotential	V
χ	Impedanzbelag des ionischen bzw. elektrischen Pfades	Ω/cm
ψ	Skalierungsoperator	a.u.
ω	Kreisfrequenz	1/s

Konstanten	Bedeutung	Wert
k_B	Boltzmann-Konstante	$8,617 \text{ eV/K}$
F	Faraday-Konstante	$96485,33 \text{ As/mol}$
R_g	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K}$

Subskripte	Bedeutung
alt	Wert im gealterten Zustand
diff	Diffusion
el	Elektrode
exp	experimentell
kom	kommerziell
int	Interkalation
ion	ionisch
l	Flüssigphase (Elektrolyt)
lim	limitierend
nom	nomineller Wert
ox	Oxidation
part	Partikel
phys	physikalischer Wert
plat	Abscheidung
pol	Polarisation
red	Reduktion
rel	relativer Wert
s	Festphase (Elektrode)
spez	spezifischer Wert
tat	tatsächlicher Wert
zyk	Zyklus
AM	Aktivmaterial
CC	<i>Current Collector</i> (Ableiter)
CT	<i>Charge Transfer</i> (Ladungstransfer)
DS	Deckschicht
EOC	<i>End of Charge</i> (Ladeschluss)
EOD	<i>End of Discharge</i> (Entladeschluss)

Abkürzungen und Formelzeichen

Superskripte	Bedeutung
FC	Vollzelle (engl.: <i>Full Cell</i>)
NE	Negative Elektrode (Elektrode mit negativer Polarität)
PE	Positive Elektrode (Elektrode mit positiver Polarität)
*	Platzhalter für PE bzw. NE

1 Einleitung

1.1 Motivation

Lithium-Ionen-Batterien haben sich im letzten Jahrzehnt zur dominanten Energiespeichertechnologie für portable Elektronik, Haushaltsgeräte und elektrisch betriebene Werkzeuge entwickelt. Aufgrund der positiven Entwicklung der Technologie in Bezug auf Produktionsvolumen, Kosten und Energiedichte erschließen sich mittlerweile zunehmend neue Anwendungsfelder wie die Elektromobilität oder stationäre Energiespeicherung zur Netzstabilisierung und Pufferung von temporären Überkapazitäten in der Primärenergieerzeugung durch erneuerbare Energiequellen. Zu den unverkennbaren Vorteilen der Lithium-Ionen-Technologie gegenüber herkömmlichen Sekundärzellen wie Blei-, Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Batterien zählen die höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichte, die verbesserte Zyklenfestigkeit sowie das größere Betriebsfenster (z.B. minimal zulässige Temperaturen, Lade- bzw. Entladeströme). Zudem können Lithium-Ionen-Zellen durch Modifikationen am Aktivmaterial oder Zelldesign einfacher an die Zielanwendung angepasst werden (Hochenergie- bzw. Hochleistungsdesign).

Trotz dieser offensichtlichen Vorteile verläuft die durch Lithium-Ionen-Zellen getragene Entwicklung der Elektromobilität schleppend: Von den von der Bundesregierung geplanten 1 Millionen Elektrofahrzeugen bis 2020 [1] sind derzeit nur rund 98 Tausend elektrifizierte Fahrzeuge (davon ca. 58 Tausend rein batterieelektrisch betriebene Fahrzeuge (BEV)) in Deutschland zugelassen [2] (Datenservice des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Stand Februar 2018). Die Ursachen für diese schleppende Entwicklung sind vielseitig und reichen von den logistischen und finanziellen Herausforderungen in Bezug auf den Ausbau der Ladeinfrastruktur, über den immer weiter wachsenden Zertifizierungsaufwand, bis hin zur Abhängigkeit insbesondere vieler deutscher Automobilhersteller von den den internationalen Markt dominierenden asiatischen Zellzulieferern.

Ein weiteres, nicht minder schweres Problem betrifft den Betrieb der Batteriezellen im Batteriepack, denn die Sicherheit und Langlebigkeit der Zellen hängt entscheidend von der Zuverlässigkeit der im Batteriemanagementsystem (BMS) verfügbaren Diagnose- und Überwachungswerkzeuge ab. Diese beruhen auf der Messung bestimmter Betriebsparameter wie Ladezustand, Klemmenspannung und Oberflächentemperatur, die gegebenenfalls durch eine modellbasierte Parameterschätzung komplementiert wird. Sowohl mess- als auch modellbasierte Methoden müssen dabei dem Anspruch genügen, das Zellverhalten speziell für alterungs-

und sicherheitskritische Betriebszustände, wie z.B. die Abscheidung von metallischem Lithium beim Laden der Zellen unter kinetisch gehemmten Bedingungen, vollständig abbilden zu können, um darauf gegebenenfalls mit einer Anpassung der Betriebsparameter zu reagieren. Desweiteren müssen die verwendeten Methoden den Alterungszustand der Zellen basierend auf physikalischen Annahmen nachführen können, um z.B. selbstverstärkende Alterungsprozesse ausgehend vom vorgealterten Zustand der Zellen zu vermeiden oder soweit es geht zu verzögern. Gleichzeitig müssen die dafür in Frage kommenden Methoden den Anforderungen bei Einsatz in typischen BMS, z.B. der Skalierbarkeit auf eine große Anzahl von Zellen und einer recheneffizienten Implementierung, genügen.

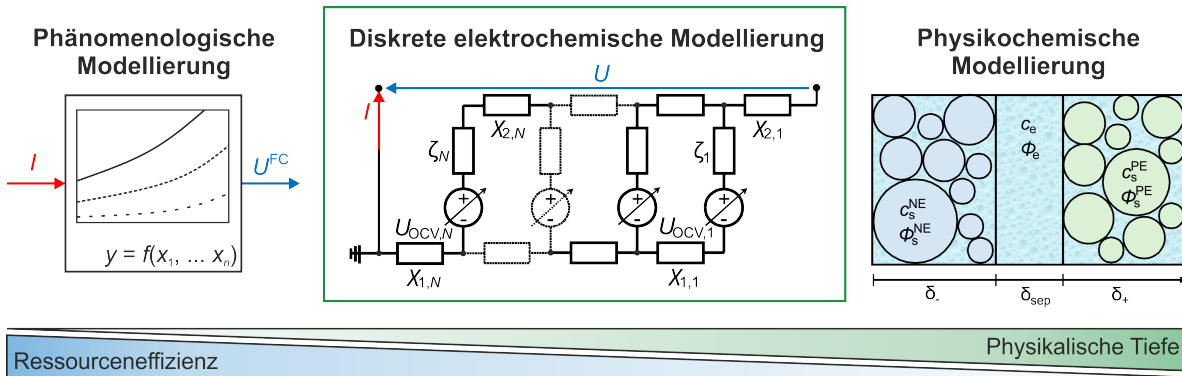


Abbildung 1.1: Gegenüberstellung verschiedener Modellierungsansätze zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Batteriezellen. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modelle bewegen sich im Feld zwischen phänomenologischen und physikochemischen Modellen und bieten daher einen optimalen Kompromiss aus Ressourceneffizienz und physikalischer Tiefe.

Mit Blick auf die geläufigen Modellierungsansätze zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Batteriezellen (Abb. 1.1) vermögen die bestehenden Diagnose- und Überwachungswerkzeuge dies kaum zu leisten: *Phänomenologische Modelle* (Abb. 1.1, links) sind in der Regel auf eine deskriptive Beschreibung des Ein-Ausgangs-Verhalten der Zelle in einem engen Betriebsbereich beschränkt. Demnach ist die physikalische Interpretierbarkeit der Modellvorhersagen stark limitiert. Zudem besitzen phänomenologische Modelle oftmals weder ein signifikantes räumliches noch zeitliches Auflösungsvermögen. Räumliche Auflösung impliziert dabei die Zuordnung der Vorgänge zu bestimmten Zellkomponenten wie Aktivmaterialien, Ableitern oder Elektrolyt, wohingegen zeitliche Auflösung die Separation der Vorgänge anhand ihrer unterliegenden Zeitkonstanten meint. Gerade für die Detektion schwerwiegender, inhomogener elektrochemischer Prozesse wie der Lithium-Metallabscheidung ist eine hohe räumliche Auflösung jedoch unerlässlich. *Physikochemische Modelle* (Abb. 1.1, rechts) verfügen zumeist über sowohl zeitliches als auch gegebenenfalls räumliches Auflösungsvermögen und qualifizieren sich damit prinzipiell für die Beschreibung inhomogener, verteilter Betriebszustände. Dafür bestehen für diese Art von Modellen große Freiheitsgrade in der Parameteridentifikation und das beobachtete Zellverhalten lässt sich nur eingeschränkt auf andere Zellformate übertragen.

In dieser Arbeit soll mit der Entwicklung *diskreter elektrochemischer Modelle und Methoden* (Abb. 1.1, Mitte) die Brücke zwischen phänomenologischen und physikochemischen Ansätzen geschlagen werden. Diese erweitern die oftmals deskriptive, nulldimensionale Beschreibung ersatzschaltbildbasierter Modelle um die Zuordnung der elektrochemischen Prozesse zu bestimmten Reaktionsorten in der Zelle. Dadurch lassen sich die Vorteile phänomenologischer (Skalierbarkeit, Echtzeitfähigkeit, Übertragbarkeit) und physikochemischer Ansätze (physikalische Interpretierbarkeit, Fähigkeit zur Prädiktion bzw. Extrapolation) geschickt miteinander verknüpfen. Die dazu entwickelten Methoden beruhen zu Großteilen auf der getrennten Betrachtung der elektrochemischen Vorgänge in den Halbzellen. Damit lassen sich z.B. auf Vollzellebene sichtbare Alterungseffekte auf das individuelle Alterungsverhalten der einzelnen Elektroden zurückführen oder die Auswirkung verschiedener Ladeprofile auf das individuelle Polarisationsverhalten der Halbzellen studieren. Die Erweiterung bestehender Verfahren um die räumliche und zeitliche Zuordnung zu den Halbzellen verspricht also einen deutlichen Zugewinn in Bezug auf die Vermeidung alterungs- und sicherheitskritischer Prozesse während des Zellbetriebs.

1.2 Zielsetzung und Gliederung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Fragestellung, wie bestehende Identifikations-, Charakterisierungs- und Modellierungsansätze weiterentwickelt werden müssen, um das elektrochemische bzw. Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf den räumlich verteilten elektrochemischen Mechanismen der Halbzellen, jedoch unter besonderer Berücksichtigung der Anforderungen bei potentieller Anwendung in BMS, zu beschreiben. Im Speziellen sind damit folgende, im Rahmen der Arbeit zu beantwortende Forschungsfragen verbunden:

- Welche experimentellen Schritte sind für eine vollständige, reproduzierbare Identifikation des elektrochemischen Verhaltens der Halbzellen nötig?
- Was sind abhängig von Zellchemie und Elektrorendesign die dominierenden elektrochemischen Prozesse in den Halbzellen und auf welcher Zeitskala tragen sie sich zu?
- Welchen Einfluss haben die Primär- und Sekundärstruktur der Elektroden sowie Temperatur und Ladezustand auf die elektrochemischen Prozesse in den Halbzellen?
- Wie lässt sich die Veränderung der Leerlaufspannungs- und Innenwiderstandscharakteristik von kommerziellen Rundzellen im Laufe des Lebenszyklus' auf das individuelle Alterungsverhalten der Halbzellen zurückführen?
- Wie lassen sich die dafür verantwortlichen Alterungsszenarien über ein mechanistisches, halbzellbasiertes Modell ausdrücken und diagnostizieren?

- Besteht eine Verbindung zwischen der Veränderung der Leerlaufspannungscharakteristik im Laufe der Zellalterung und der der Innenwiderstandscharakteristik?
- Welchen Einfluss haben die Stromableiter und Wicklungen auf die Innenwiderstandscharakteristik und Alterung von kommerziellen Rundzellen, und wie lässt sich dieser modellbasiert beschreiben?
- Wie lässt sich Lithium-Metallabscheidung während des Zellbetriebs zerstörungsfrei nachweisen, präzisieren und quantifizieren?
- Wie lässt sich das charakteristische Spannungsverhalten während Überladung der Zellen auf Basis eines orts aufgelösten, echtzeitfähigen und recheneffizienten Modells abbilden?

Zur Beantwortung der ersten drei Fragen wird im ersten Kapitel der Arbeit eine ganzheitliche Identifikationsroutine basierend auf dem Rückbau der untersuchten gewickelten Zellen in auf die jeweilige Anwendung ausgelegte Experimentalzellen aufgezeigt und entwickelt (Kapitel 3). Diese umfasst eine vollständige Beschreibung der dazu erforderlichen praktischen Arbeiten (Zellöffnung, Elektrodenpräparation, Nachformierung), der experimentellen Charakterisierung und der Parameteridentifikation. In Bezug auf letztere werden bekannte, fortgeschrittene Identifikationsverfahren (Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten) und eigens angepasste Verfahren (adaptiertes Puls-Fitting-Verfahren) kombiniert, um ein vollständiges Bild von den ratenlimitierenden elektrochemischen Prozessen in den Halbzellen zu erhalten. Besonderer Augenmerk liegt dabei auf dem Vergleich von Elektrodenmaterial aus Zellen unterschiedlichen Zelldesigns (Hochleistung bzw. Hochenergie) und der Identifikation der dadurch bedingten Unterschiede der elektrochemischen Charakteristik der Halbzellen.

Der folgende Teil der Arbeit behandelt die Diagnose von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Zellen basierend auf der individuellen Betrachtung des Alterungsverhaltens beider Halbzellen (Kapitel 4). Dazu wird sowohl ein Beschreibungsansatz für die thermodynamische Alterung, also die Veränderung der Leerlaufspannungscharakteristik der Zelle im Laufe des Lebenszyklus', als auch ein Teilmodell zur Beschreibung der kinetischen Alterung entwickelt. In der Beschreibung letzterer wird dabei der Einfluss der Stromdichteverteilung auf die Impedanzcharakteristik gewickelter Zellen berücksichtigt und erstmals auf Basis eines physikalisch fundierten, orts aufgelösten Impedanzmodells erklärt. Um die thermodynamische Alterung der Zellen in Bezug zu deren kinetischer Alterung zu setzen, werden die zuvor entwickelten Teilmodelle in einem gekoppelten, thermodynamisch-kinetischen Alterungsmodell miteinander verknüpft. Dieses erweist sich als unabdingbare Weiterentwicklung bestehender Alterungsmodelle in der Diagnose des Alterungsverhaltens bei Tieftemperaturbetrieb der Zellen.

Die letzten zwei Forschungsfragen werden im letzten Teil der Arbeit beantwortet (Kapitel 5). Darin werden mess- und modellbasierte Methoden vorgestellt, die die für die Zellalterung verantwortlichen Alterungsprozesse bereits zum Zeitpunkt des Auftretens detektieren bzw. präzisieren. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Detektion von Lithium-Metallabscheidung, die einen der schwerwiegendsten Alterungsprozesse darstellt. Die in diesem Kapitel entwi-

ckelten Methoden sollen zum einen aufzeigen, wie das während der Überladung entstehende Mischpotential zur Entwicklung einer zerstörungsfreien, spannungsbasierten Detektionsmethode genutzt werden kann. Zum anderen soll evaluiert werden, wie das charakteristische Spannungsverhalten bei Überladung modellbasiert abgebildet werden kann, um eine prädiktive Detektion und Vermeidung von Metallabscheidung während des Zellbetriebs zu ermöglichen. Dazu wird ein diskretes elektrochemisches Modell entwickelt, das eine ortsabhängige Vorhersage der metallisch abgeschiedenen Lithiummenge und eine Abschätzung der dadurch verursachten irreversiblen Lithiumverluste ermöglicht. Die Inhalte und der Aufbau dieser Dissertationsschrift sind in Abb. 1.2 nochmals graphisch aufbereitet.

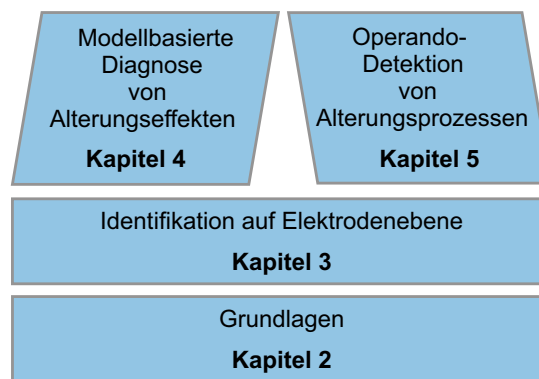


Abbildung 1.2: Graphische Übersicht zur Gliederung der vorliegenden Dissertationsschrift.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Zelle

2.1.1 Funktionsprinzip

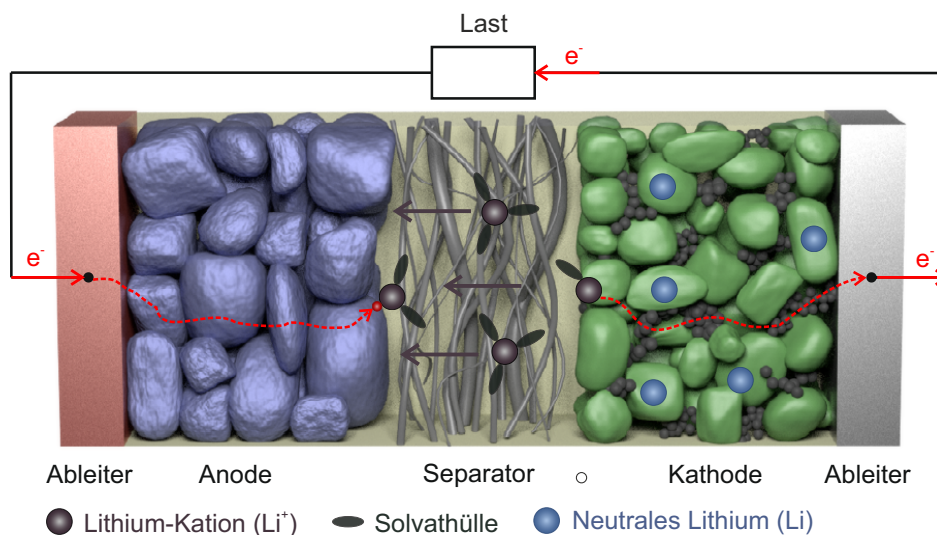


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel des Ladevorgangs (Hintergrund aus [3], S. 16).

Lithium-Ionen-Zellen beruhen auf dem von Volta und Galvani 1787 entdeckten und erstmals beschriebenen Prinzip der galvanischen Zelle, in der chemisch gebundene Energie in elektrische umgewandelt wird [4]. Im Gegensatz zu Primärzellen, in denen die dafür nötigen elektrochemischen Reaktionen irreversibel ablaufen, ist die Umwandlung in Lithium-Ionen-Zellen reversibel (Sekundärzelle). Die elektrochemischen Reaktionen (Oxidation $\hat{=}$ Elektronenabgabe, Reduktion $\hat{=}$ Elektronenaufnahme) finden dabei in zwei räumlich voneinander getrennten Volumina, den sogenannten *Halbzellen* statt. Die Halbzellen bestehen aus einem Elektronenleiter, der sogenannten *Elektrode*, und einem Ionenleiter, dem sogenannten *Elektrolyten*, der die beiden Halbzellen ionisch miteinander verbindet. Dahingegen sind letztere elektrisch durch eine mechanische Barriere, den sogenannten *Separator* voneinander getrennt. Die beiden Elektroden werden gemäß ihrer Zuordnung zu den elektrochemischen Reaktionen auch als *Kathode* bzw. *Anode* bezeichnet. In Lithium-Ionen-Zellen hat sich dabei die Konvention durchgesetzt, als Anode diejenige Elektrode zu bezeichnen, an der im Entladefall die Oxidationsreaktion statt-

findet. Während des Ladevorgangs wandern positiv geladene Lithium-Ionen (Kationen) von der Kathode durch den Elektrolyten in Richtung Anode und werden dort unter Aufnahme eines Elektrons in das Wirtsgitter der Anode eingebaut (Abb. 2.1). Dieser Vorgang wird als *Interkalation* bezeichnet und setzt bei Verwendung von organischen Flüssigelektrolyten das Abstreifen der Solvathülle des Li-Kations voraus. Die benötigten Elektronen fließen der Anode über den äußeren Stromkreis zu. Die Interkalationsreaktion hält so lange an, bis alle freien Zwischengitterplätze der Anode mit neutralen Li-Spezies besetzt sind. Um die Ladungsneutralität der Zelle nicht zu verletzen, werden in der kathodischen Halbzelle in selbem Maße Li-Kationen durch Oxidation in das Elektrolytvolumen emittiert. In der Entladung dreht sich die Richtung der Stoffflüsse um, die Li-Kationen werden also der Anode entnommen und in das Wirtsgitter der Kathode eingebaut.

2.1.2 Komponenten und Aktivmaterialien

Die elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen hängen in großem Maße von den verwendeten Komponenten bzw. Materialien ab. Derzeit kommerziell erhältliche Zellen basieren, wie oben bereits eingeführt, fast ausnahmslos auf organischen Flüssigelektrolyten. Dahingegen ist die Bandbreite potentieller Elektrodenmaterialien deutlich größer. Diese reicht von kohlenstoffbasierten Interkalationsmaterialien (Anode) über Phospho-Olivine bis hin zu verschiedenen Formen von Schichtoxiden (Kathode) [5]. Die folgenden Abschnitte sollen daher einen kurzen Überblick über die derzeit gängigsten Materialklassen verschaffen.

2.1.2.1 Kathodenmaterialien

Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen werden oftmals anhand ihrer kristallographischen Struktur bzw. Zuordnung zu bestimmten kristallographischen Klassen voneinander unterschieden [6]. Lithiumeisenphosphat (Summenformel LiFePO_4 , Abk.: LFP), ein vollständig kommerzialisiertes und weitläufig genutztes Elektrodenmaterial, das auch in dieser Arbeit untersucht wird, zählt beispielsweise zu der Klasse der Olivine. Diese kristallisieren im orthorhombischen Gitter [7, 8]. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf die Bewegung der Li-Spezies im Festkörper der LFP-Partikel, denn diese erfolgt entlang eines eindimensionalen Diffusionspfades [9]. Gepaart mit der schlechten elektrischen Leitfähigkeit ist dieses Aktivmaterial nicht für den Betrieb bei hohen Lade-/Entladeraten geeignet. Den intrinsischen Nachteilen von LFP kann z.B. mit Strukturierung, insbesondere mit Verkleinerung der durchschnittlichen Partikelgröße, sowie mit Dotierung begegnet werden [10, 11]. LFP besitzt ein elektrochemisches Ruhepotential von $\approx 3,4 \text{ V}$ geg. Li/Li^+ (zur Definition des Ruhepotentials siehe Abs. 2.1.3) und ist darüber hinaus in den meisten organischen Lösungen elektrochemisch stabil [12].

Im Gegensatz zur Olivinstruktur von Eisenphosphat besitzen Spinelle (bspw. Lithiummanganspinell, LiMn_2O_4) eine dreidimensionale Diffusionscharakteristik und können daher prinzipiell

bei höheren Lade-/Entladeraten betrieben werden [13]. Allerdings besitzen Manganspinelle eine geringe Zyklenfestigkeit und kommen daher in Reinform kaum zum Einsatz. Ein interessantes Anwendungsgebiet stellt jedoch die Beimischung als Bestandteil von Blend-Elektroden dar, bei denen die hohe Ratenfähigkeit des Materials als Puffer für eine Aktivmaterialkomponente mit niedrigerer Strombelastbarkeit genutzt wird [14, 15].

Als dritte große, technisch relevante Materialklasse ist die Gruppe der Schichtoxide anzuführen. Die allgemeine Strukturformel von Schichtoxiden lautet Li(M)O_2 , wobei „M“ für ein Übergangsmetall wie Mangan, Cobalt oder Nickel steht. [16, 17]. So war Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2 , Abk.: LCO) das erste in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen verwendete Kathodenmaterial [18]. Geschichtete Metalloxide besitzen den Vorteil, dass die Kristallstruktur und damit das Phasen- bzw. Potentialverhalten durch das Dotierungsverhältnis der einzelnen Übergangsmetalle gezielt angepasst werden kann. So hat sich in den letzten Jahren insbesondere Lithium-Nickelmangancobalt-Oxid ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, Abk.: NMC) als ernsthafter Konkurrent zu LCO für (mobile) Hochenergieanwendungen herauskristallisiert, da es abhängig von der Dotierung sowohl ein hohes elektrochemisches Potential ($\approx 3,9\text{ V}$ geg. Li/Li^+) als auch eine hohe spezifische Kapazität ($130 - 160\text{ mAh/g}$) aufweist [19]. Zudem ist es gegenüber LCO deutlich weniger vom Schwermetall Cobalt abhängig, dessen Abbau teuer und mit geopolitischen Unsicherheiten behaftet ist. Wird das Mangan in NMC durch Aluminium substituiert, erhält man Lithium-NickelCobaltAluminium-Oxid ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, Abk.: NCA), das nochmals eine höhere spezifische Kapazität ($\approx 200\text{ mAh/g}$) besitzt [20]. Die Substitution mit Aluminium stabilisiert das Kristallgitter von NMC und macht es daher weniger anfällig für zyklischen Kapazitätsverlust. Zu den Nachteilen von NCA zählt der hohe Kapazitätsverlust im ersten Zyklus [21] und die geringe thermische Stabilität des Kristallgitters [22]. Li-Spezies bewegen sich in Schichtoxiden in einer zweidimensionalen Gittergeometrie.

2.1.2.2 Anodenmaterialien

Zu den derzeit bekanntesten Vertretern von Anodenmaterialien in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen zählen Interkalationsmaterialien basierend auf natürlichen bzw. künstlichen Graphiten wie HOPG (engl. für *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) oder MCMB (engl. für *Meso Carbon Micro Beads*) [24]. Der Interkalationsmechanismus von Graphiten beruht auf der Einlagerung von Li-Spezies in die hexagonal koordinierten, auch *Basalebenen* genannten Graphenschichten [25, 26]. In jedes Hexagon aus je sechs kovalent gebundenen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen kann genau ein Lithium-Atom eingelagert werden. Dadurch resultiert bei vollständiger Lithiierung eine spezifische Kapazität von 372 mAh/g [27]. Die Interkalation in die durch Van-der-Waals-Kräfte gebundenen Schichten bewirkt eine Aufweitung und damit eine relative Volumenzunahme des Kristallgitters in der Größenordnung von $\approx 12\%$ [28]. Dabei werden die Basalebenen nicht gleichförmig mit Li-Spezies gefüllt, sondern in periodischen Intervallen, den sogenannten Stages. Diese gegenüber der gleichförmigen Einlagerung energetisch begünstigten Konfigurationen bewirken abhängig vom Lithierungsgrad die Einlagerung

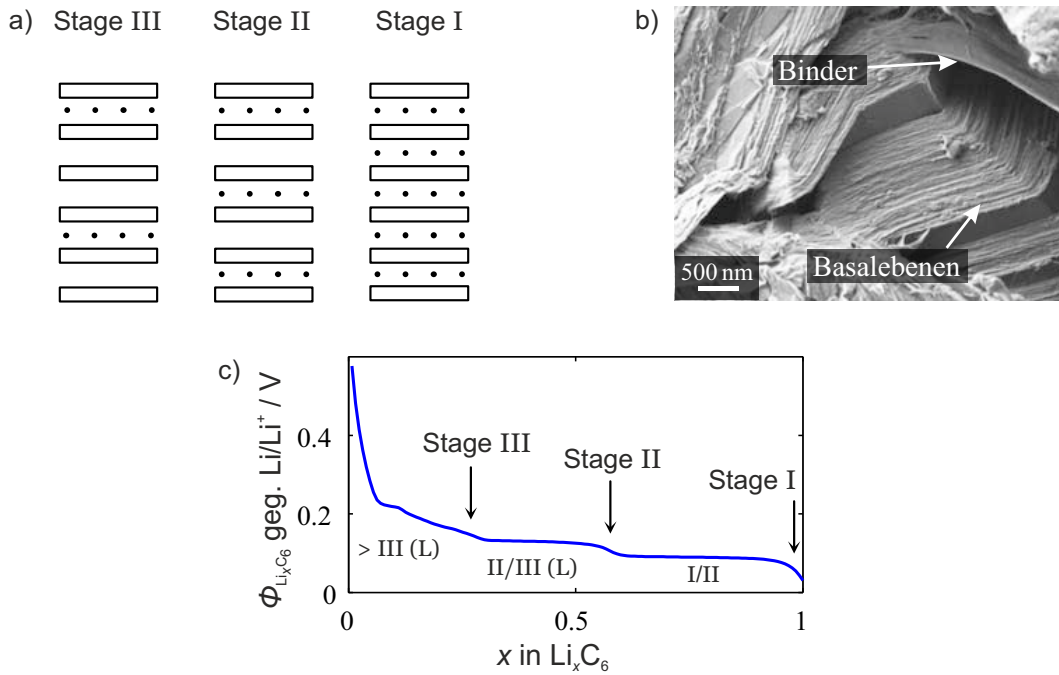


Abbildung 2.2: Staging-Verhalten von Graphit (verändert aus [23], S. 11/12): Die Lithiierung der Basalebenen des Aktivmaterials erfolgt stufenweise. Zunächst wird jede dritte Basalebene besetzt (Stage III), dann jede zweite (Stage II) und schlussendlich jede (vollständig lithierter Ladezustand, Stage I) (Teilabbildung a)). In höherwertigen Stages ($> \text{II}$) kommt es mitunter zum Ausschmieren der diskreten Lithierungsstufen („liquid-like“ Stages). Das Staging-Verhalten macht sich in der Ruhepotentialcharakteristik durch diskrete Potentialplateaus bemerkbar, in denen je zwei koexistente Phasen vorherrschen (Teilabbildung c)). In Teilabbildung b) ist die Schichtung der Basalebenen von Graphit in einer REM-Aufnahme dargestellt.

in jede dritte (Stage III), jede zweite (Stage II) bzw. jede Basalebene (Stage I $\hat{=}$ vollständig lithierter Zustand, siehe Abb. 2.2 a)). Folglich handelt es sich bei Graphit nicht um ein ideal zweiphasiges Interkalationsmaterial wie z.B. LFP. Dies macht sich in der Ruhepotentialkennlinie von Graphit insofern bemerkbar, dass sich mehrere charakteristische Potentialplateaus ausbilden, in denen je zwei Phasen koexistieren (z.B. das Stage I/II Phasenäquilibrium zwischen $0,5 < x < 1$, x in Li_xC_6). Die Potentialplateaus sind durch Phasenübergänge mit monoton fallendem Potential voneinander getrennt [29] (Abb. 2.2 c)). Die Phasenübergänge erlauben die Zuordnung zum Lithierungsgrad der Gesamtelektrode und stellen damit ein nützliches Merkmal für die Detektion von Alterungsmechanismen dar (siehe Abs. 4.2).

2.1.2.3 Elektrolyt

Der Ionenleiter in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen besteht zumeist aus Mischungen zweier (binäre Elektrolyte) oder dreier (ternäre Elektrolyte) unterschiedlicher aprotischer, organischer Lösungsmittel und einem anorganischen Leitsalz (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , etc.) [27]. Zu den gängigen Lösungsmitteln zählen Derivate des Kohlensäureesters wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Polycarbonat (PC). In binären Elektrolyten wird in der Regel ein polares Lösungsmittel (EC, PC) zur Erhöhung der Löslichkeit des Salzes mit einem unpolaren (EMC, DMC) zur Anpassung der Viskosität gemischt. Das Mischungsverhältnis der Lösungsmittel und die Leitsalzkonzentration bestimmen die Eigenschaften des Elektrolyten, wie die Leitfähigkeit, Viskosität und das elektrochemische Stabilitätsfenster. Letzteres sollte möglichst weit sein (0 V bis 5 V bezogen auf das Gleichgewichtspotential von Li/Li^+), um die Zersetzung des Elektrolyten im Bereich des Ruhepotentials typischer Elektrodenmaterialien zu verhindern. Das praktische Stabilitätsfenster typischer organischer Elektrolyte liegt jedoch ungefähr zwischen 0,8 V und 4,5 V geg. Li/Li^+ . Dies führt insbesondere für graphitische Anodenmaterialien zur Reduktion des Elektrolyten und zur Bildung einer Deckschicht auf der Anodenoberfläche, der sogenannten *Solid Electrolyte Interphase* (Abk.: SEI, siehe nachfolgender Abschnitt). Die SEI ist für den stabilen Zellbetrieb unerlässlich. Daher kommt der Ausbildung der SEI in der Formierung der Zelle eine große Bedeutung zu. Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der SEI lassen sich durch die Beimischung von Elektrolytadditiven, wie z.B. Vinylencarbonat (VC) optimieren [30, 31]. Ein gängiger, im Rahmen dieser Arbeit eingesetzter Elektrolyt zur elektrochemischen Charakterisierung im Labormaßstab ist die einmolare Lösung von LiPF_6 in EC:DMC 1:1 gew.%, kommerziell auch unter dem Namen LP30 bekannt. Dieser besitzt bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 11 mS cm^{-1} [32] (S. 133).

Solid Electrolyte Interphase Die Solid Electrolyte Interphase (SEI) ist eine Schutzschicht, die sich auf der Anodenoberfläche ausbildet, um die fortschreitende Reduktion des Elektrolyten bei Anodenpotentialen außerhalb dessen Stabilitätsfensters zu verhindern bzw. zu verlangsamen [33–38]. Sie besteht aus verschiedenen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und un-

terbindet den direkten elektrischen Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolytvolumen. Typischerweise findet man in der SEI sowohl anorganische als auch organische Bestandteile. Erstere entstehen bevorzugt während der initialen Bildungsphase der SEI und formen eine dichte Passivierungsschicht, wohingegen letztere in späteren Bildungsstadien entstehen und als poröse Schicht aufwachsen [39, 40]. Das fortschreitende Wachstum der SEI im Laufe des Lebenszyklus' der Zelle und die Neubildung im Falle von Aufcracken der SEI durch mechanische Ausdehnung der Elektrode (siehe vorheriger Abschnitt) haben entscheidenden Anteil an der Alterung von Batteriezellen (siehe Abs. 2.2).

Separator Der Separator verhindert den elektrischen Kontakt zwischen Kathode und Anode und dient als Elektrolytreservoir. Typischerweise bestehen technische Separatoren aus gewobenen Fasern verschiedener thermoplastischer Kunststoffe wie Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Polyethylenterephthalat (PET) und besitzen Mächtigkeiten zwischen 20 - 25 μm [41, 42]. In experimentellen Zellen werden hingegen oftmals Separatoren aus binderfreien Glasfasern (z.B. Whatman[®]GF Separatoren [43]) verwendet. Diese lassen sich einfacher verarbeiten als technische Separatoren, sind durchschnittlich dicker als Kunststoffseparatoren (100 - 1000 μm) und besitzen daher eine größere Aufnahmekapazität für Flüssigelektrolyt. Im Gegenzug sind die Spannungsverluste durch Transport von Lithium-Ionen in diesen Separatoren deutlich größer.

2.1.2.4 Weitere Bestandteile

Zu den weiteren Bestandteilen von Lithium-Ionen-Zellen zählen:

- **Stromableiter:** Die Aktivmaterialien von Kathode und Anode werden gewöhnlich auf Aluminium- bzw. Kupferfolien beschichtet. Diese dienen als Substrat der jeweiligen Elektrode und als elektrischer Kontakt zum Aktivmaterial. Aluminium böte sich aufgrund des geringeren Marktpreises prinzipiell für beide Elektroden an, tendiert bei typischen Anodenpotentialen jedoch zur Legierung mit Lithium. Die Ableiter haben typischerweise eine Dicke von 10 - 20 μm [44].
- **Binder:** Um eine ausreichende Kohäsion der Elektrodenpartikel untereinander und Adhäsion am Ableiter zu gewährleisten, wird dem Aktivmaterialgemisch (auch *Slurry* genannt) bei Prozessierung der Elektrode ein zumeist organisches Bindermaterial zuge-mischt (5 - 12 gew.%). Aktivmaterial und Binder werden anschließend abhängig von der Binderchemie in Wasser und organischen Lösungsmitteln gelöst und weiterverarbeitet. Der derzeit zumeist verwendete Binder ist Polyvinylidendifluorid (PVDF), ein fluorierter thermoplastischer Kunststoff [44].
- **Leitruß:** Insbesondere die Aktivmaterialien, die in Kathoden eingesetzt werden (Abs. 2.1.2.1), besitzen zumeist eine unzureichende intrinsische elektrische Leitfähigkeit. Diesem Umstand kann durch Beimischung von Leitruß in den Slurry begegnet werden.

Dieser setzt sich bei Beschichtung der Ableiter zwischen die Aktivmaterialpartikel und bildet so einen zusätzlichen elektrischen Pfad durch die Elektrode. Der Leitrußanteil beträgt typischerweise 1 - 5 gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs im Slurry [44].

2.1.3 Elektrochemische Kenngrößen und Transportprozesse

Unter Ingenieursgesichtspunkten ist die Klemmenspannung U_{Klemm} die vielleicht wichtigste Messgröße von Batteriezellen. Diese setzt sich aus der Leerlaufspannung U_{OCV} und der dynamischen Spannung im Betrieb der Zelle U_{dyn} zusammen:

$$U_{\text{Klemm}} = U_{\text{OCV}} \pm U_{\text{dyn}} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht U_{OCV} der Differenz der Ruhepotentiale von Kathode und Anode und U_{dyn} dem Spannungsverlust durch Transport von Li-Spezies in Elektrolyt bzw. Elektrode sowie dem Ladungstransfer an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Das Vorzeichen hängt davon ab, ob die Zelle geladen (+) oder entladen (-) wird. Die folgenden Ausführungen sollen diese Größen näher beleuchten.

2.1.3.1 Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung von Lithium-Ionen-Zellen ist eine thermodynamische Größe zur Beschreibung der elektrochemischen Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode und leitet sich aus der *Freien Reaktionsenthalpie* der Interkalationsreaktion ab:

$$U_{\text{OCV}} = -\frac{\Delta G}{zF} = \Phi_0^{\text{PE}} - \Phi_0^{\text{NE}}, \quad (2.2)$$

wobei ΔG ihrerseits eine Funktion der theoretischen Enthalpie ΔH und dem Energieverlust durch die reaktionsbedingte Entropieänderung ΔS ist [4]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.3)$$

Das Superskript PE bzw. NE in Glg. (2.2) steht hier für positive bzw. negative Elektrode. Das Leerlaufpotential der Halbzellen Φ_0^* , mit $*$ \in {PE;NE}, leitet sich aus dem elektrochemischen Gleichgewicht

$$\tilde{\mu}_i(\text{A}) = \tilde{\mu}_i(\text{B}) \quad (2.4)$$

ab, wobei $\tilde{\mu}_i(\cdot)$ das elektrochemische Potential in der Elektrode (Phase A) und im Elektro-

lyten nahe der Elektrodengrenzfläche (Phase B) bezeichnet [4]:

$$\tilde{\mu}_i(\cdot) = \mu_{0,i}(\cdot) + R_g T \ln a_i + z_i F \Phi . \quad (2.5)$$

Φ_0^* setzt sich aus einem konzentrationsunabhängigen Potential Φ_{00}^* (dem sogenannten *Standardpotential*) und einem konzentrationsabhängigen Term zusammen [4]:

$$\Phi_0^* = \Phi_{00}^* + \frac{R_g T}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}/a_{\text{ox}}^{\text{ref}}}{a_{\text{red}}/a_{\text{red}}^{\text{ref}}} \right) \quad (2.6)$$

Darin entsprechen a_{ox} bzw. a_{red} der elektrochemischen Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies und a^{ref} der Referenzaktivität. Glg. (2.6) wird auch Nernst-Gleichung genannt [4]. Bei Einsatz von Referenzelektroden entspricht $a_{\text{ox}}^{\text{ref}}$ der Aktivität von Lithium-Ionen an der Referenzelektrode.

2.1.3.2 Massen- und Ladungstransport im Elektrolyten

Die dynamischen Spannungsverluste während des Zellbetriebs (U_{dyn}) setzen sich aus den Verlusten des Massen- und Ladungstransports im Elektrolyten und Festkörper sowie den Verlusten aufgrund des Ladungsdurchtritts an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen zusammen. Im Folgenden werden zunächst die Verluste durch Transport im Elektrolyten näher erläutert. Unter Vernachlässigung von Konvektion (Massentransport durch Bewegung der Elektrolytlösung) setzt sich der Massenfluss im Elektrolyten aus den Massenflüssen durch *Migration* und *Diffusion* zusammen. Daraus folgt für die Flussdichte N_i (Einheit: $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) [45]:

$$N_i = N_{i,\text{mig}} + N_{i,\text{diff}} . \quad (2.7)$$

Der Massenfluss durch Migration beschreibt die Bewegung von geladenen Spezies (bei Elektrolyten basierend auf LiPF_6 Li-Kationen und PF_6 -Anionen) unter Einfluss eines Potentialgradienten über dem Elektrolyten [45] (S. 7):

$$N_{i,\text{mig}} = -c_i u_i \nabla \Phi_l = -\sigma_i \nabla \Phi_l . \quad (2.8)$$

Hier bezeichnet c_i die Konzentration der Spezies i in mol, u_i die Beweglichkeit der Spezies i in der Elektrolytlösung in $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und σ_i die Leitfähigkeit in $\text{mol m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Der Massenfluss durch Diffusion ist nach dem ersten Fick'schen Gesetz abhängig vom Gradienten der Konzentration c_i und der Diffusionskonstante von Spezies i :

$$N_{i,\text{diff}} = -D_i \nabla c_i . \quad (2.9)$$

Die Stromdichte von Spezies i im Elektrolyten ergibt sich aus den Flussdichten in Glgn. (2.8)

und (2.9) zu:

$$j_i = F \sum_i z_i N_i , \quad (2.10)$$

wobei F die Faradaykonstante und z_i die Ladungszahl von Spezies i ist. Für die zeitliche Änderung der Konzentration von Spezies i gilt nach dem zweiten Fick'schen Gesetz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i . \quad (2.11)$$

R_i beschreibt hier die Bildungs- bzw. Abbaurate von Spezies i , z.B. durch die Interkalationsreaktion (siehe Gl. (2.18)). In binären Elektrolyten mit Leitsalzkonzentrationen größer 1 mol l^{-1} können die Flussdichten von Li-Kationen und PF_6 -Anionen nicht mehr als unabhängig voneinander angesehen werden. Die obige Beschreibung für *verdünnte Lösungen* ist also nicht mehr gültig. Um den Massentransport in realen Elektrolyten dennoch physikalisch korrekt beschreiben zu können, entwickelte Newman [46] eine Transporttheorie für *konzentrierte Lösungen*, die auf der Kopplung der Ionenbewegung mit dem Gradienten des elektrochemischen Potentials im Elektrolyten basiert. Unter Einführung einer einheitenlosen Transferzahl $t_+ = 1 - t_-$, die den Anteil des durch Li-Kationen getragenen Massen- bzw. Stromflusses im Elektrolyten beschreibt, und eines Aktivitätskoeffizienten $f_i = a_i/c_i$, ergibt sich für konzentrierte Lösungen

$$N_i = -D_i \nabla c_i + \frac{j_l t_i}{z_i F} . \quad (2.12)$$

Dabei entspricht j_l der von der Aktivität abhängigen Stromdichte im Elektrolyten:

$$j_l = -\sigma \nabla \Phi_l + \frac{2\sigma R_g T}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_+} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_+ . \quad (2.13)$$

Eine detaillierte Herleitung und Hintergründe zur Theorie der konzentrierten Lösungen findet sich in [46].

2.1.3.3 Massen- und Ladungstransport im Festkörper

Der Transport von Lithium-Ionen im Festkörper der Elektrodenpartikel wird äquivalent zum Elektrolyten über die Fick'schen Gesetze beschrieben:

$$N_s = -D_s \nabla c_s \quad (2.14)$$

und

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla N_s . \quad (2.15)$$

Der Reaktionsterm R_i aus Glg. (2.11) tritt hier nur an der Oberfläche der Elektrodenpartikel in Erscheinung. Unter Annahme eines kubischen Elektrodenfestkörpers kann die Randbedingung wie folgt formuliert werden:

$$-D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial x} \right|_{x=x_0} = N_{\text{int}} , \quad (2.16)$$

wobei x_0 den Ort der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche spezifiziert und N_{int} die Interkalationsflussdichte aufgrund des Ladungsdurchtritts beschreibt (siehe folgender Abschnitt). Der Transport von elektrischen Ladungen im Festkörper wird hingegen über das ohmsche Gesetz beschrieben:

$$i_s = -\sigma \nabla \Phi_s . \quad (2.17)$$

2.1.3.4 Ladungsdurchtritt

Der Ladungsdurchtritt an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche wird in Lithium-Ionen-Zellen zumeist über die *Butler-Volmer-Kinetik* beschrieben. Diese macht eine Aussage über die Abhängigkeit der Interkalationsstromdichte j_{int} vom Ruhepotential Φ_0 , dem Festkörperpotential Φ_s und dem Potential im Elektrolyten Φ_l :

$$j_{\text{int}} = F \cdot N_{\text{int}} = j_{0,\text{int}} \left(\exp \left(\frac{\alpha_{\text{ox}} F}{R_g T} \eta_{\text{int}} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{\text{red}} F}{R_g T} \eta_{\text{int}} \right) \right) , \quad (2.18)$$

wobei

$$\eta_{\text{int}} = \Phi_s - \Phi_0 - \Phi_l . \quad (2.19)$$

α_{ox} bzw. α_{red} heißen auch Ladungstransferkoeffizienten und bestimmen das Verhältnis von Hin- und Rückreaktion. Bei $\alpha_{\text{ox}} = \alpha_{\text{red}} = 0,5$ verläuft die Interkalationsreaktion symmetrisch und Glg. (2.18) vereinfacht sich zu:

$$j_{\text{int}} = 2 \cdot j_{0,\text{int}} \cdot \sinh \left(\frac{F}{2R_g T} \eta_{\text{int}} \right) . \quad (2.20)$$

Die Austauschstromdichte $j_{0,\text{int}}$ ist über die Konzentration von Li-Spezies im Elektrolyten

und Festkörper wie folgt definiert:

$$j_{0,\text{int}} = F \cdot k_{\text{ox}}^{\alpha_{\text{ox}}} \cdot k_{\text{red}}^{\alpha_{\text{red}}} \cdot c_s^{\alpha_{\text{ox}}} \cdot c_l^{\alpha_{\text{ox}}} \cdot (c_{s,\text{max}} - c_s)^{\alpha_{\text{red}}} . \quad (2.21)$$

Dabei sind k_{ox} und k_{red} die Reaktionsraten für die Oxidations- und Reduktionsreaktion, und $(c_{s,\text{max}} - c_s)^{\alpha_{\text{red}}}$ die Anzahl der Vakanzen für interkalierende Li-Spezies an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel.

2.1.3.5 Temperaturabhängigkeit von Transport- bzw. Grenzflächenprozessen

Viele der in der Zelle ablaufenden Transport- und Grenzflächenprozesse sind temperaturaktiviert. Dies bedeutet, dass die Rate r , mit welcher diese Prozesse ablaufen, bei hohen Temperaturen größer ist als bei niedrigen. Der Zusammenhang zwischen Temperaturerhöhung und Ratenvergrößerung ist dabei nicht linear, sondern exponentiell:

$$r = r_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

Hier ist r_0 die Rate des Prozesses unter Nennbedingungen (i.d.R. $T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ bar}$), k_B die Boltzmann-Konstante (Wert im Gauß'schen Einheitensystem: $8,617\text{ eV/K}$) und E_a die Aktivierungsenergie des Prozesses in eV. Glg. (2.22) ist auch unter der Bezeichnung *Arrhenius-Gleichung* bekannt.

2.2 Alterungsprozesse

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die wichtigsten Kenngrößen und Transportprozesse von Lithium-Ionen-Zellen vorgestellt (Abs. 2.1.3). Diese beschreiben das elektrochemische Verhalten der Zellen jedoch ausschließlich im Neuzustand, also dem durch den Hersteller definierten Ausgangszustand der Zelle nach Herstellung. Das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen verändert sich im Laufe des Lebenszyklus' jedoch mitunter deutlich, weshalb die dafür verantwortlichen Alterungsprozesse in eine ganzheitliche Beschreibung des Zellverhaltens zwingend einfließen müssen [47–51]. Die Ursache für das Auftreten von Alterungsprozessen ist vielseitig, und noch vielfältiger ist die Wirkung der Prozesse (Alterungseffekte) auf das elektrochemische Verhalten. Deshalb kann hier nur ein grober Überblick über die dominanten Alterungsprozesse und deren Abhängigkeit von den Umgebungs- und Betriebsparametern gegeben werden. Die dafür vorgenommene Einteilung in Kathoden- bzw. Anodenalterung ist streng genommen irrtümlich, da insbesondere viele der Alterungsprozesse an der Kathode die Alterung der Anode erst bedingen oder verstärken, Kathoden- bzw. Anodenalterung also voneinander abhängen können. Die Einteilung erleichtert jedoch die räumliche Zuordnung der Prozesse zu den Halbzellen und bietet sich deswegen für die Beschreibung

basierend auf Halbzellpotentialen (Kapitel 4) an.

2.2.1 Kathodenalterung

Das Alterungsverhalten gängiger Kathodenmaterialien (Abs. 2.1.2.1) ist durch eine Vielzahl unterschiedlicher Alterungsprozesse bestimmt [52, 53]. Zu den bedeutendsten zählen abhängig von der Elektrodenchemie:

- **Veränderung der Kristallstruktur bzw. Phasenumwandlungen:** Besonders Kathoden basierend auf Schichtoxiden (LCO, LNCO, NCA) tendieren abhängig von der Dotierung der Übergangsmetalle zu Kapazitätsverlust durch irreversible Veränderungen der Kristallstruktur [54] (S. 11 ff.). Diese treten bevorzugt im delithiierten Zustand und bei erhöhten Temperaturen auf. Insbesondere für NCA-Kathoden kann dies zu einer Freisetzung von Sauerstoff und dem thermischen Durchgehen der Zelle führen [22]. Im Gegensatz dazu sind NMC-basierte Elektroden deutlich weniger für Veränderungen der Kristallstruktur anfällig, was durch die Stabilisierung des Kristallgitters durch Mangan bedingt ist [55, 56]. Dafür tendiert NMC bei Zyklisierung zu Kationen-Austausch auf den Lithium- und Nickelplätzen, was zur Bildung von Spinell- und kubischen Rocksalt-Phasen führt [57]. Für Manganspinelle werden bei hohen Potentialen geg. Li/Li^+ zusätzlich irreversible Phasenumwandlungen in einen stabileren, jedoch elektrochemisch inaktiven Defektspinell berichtet [54] (S. 369).
- **Bildung von Deckschichten:** Ähnlich wie bei der Solid Electrolyte Interphase auf der Anodenseite (Abs. 2.1.2.3) führen viele der Alterungsprozesse im Bulk der Kathodenmaterialien zur Bildung einer Deckschicht auf der Kathodenoberfläche, oftmals als *Solid Permeable Interphase* (SPI) bezeichnet. Die Bildung der SPI ist durch die Auslösung von Übergangsmetallen (siehe unten) katalysiert und besteht aus Reaktionsprodukten des Leitsalz-Anions (z.B: PF_6^- bei LiPF_6). Die Bestandteile der SPI sind in der Regel elektrochemisch inaktiv und bedingen daher eine Vergrößerung des Grenzflächenwiderstands der Kathode [58].
- **Auslösung von Übergangsmetallen:** Besonders für Manganspinelle, aber auch Phospho-Olivine führen die Strukturveränderungen des Kristallgitters bei Lithiierung bzw. Delithiierung oftmals zur Auslösung von Übergangsmetallen in kationischer Form (z.B. Mn^{2+} für LiMn_2O_4). Die Metallkationen werden anschließend entweder in der SPI angereichert oder migrieren auf die Anodenseite. Dort werden sie reduziert und treiben das Wachstum der SEI voran. Übergangsmetall-Auslösung findet besonders bei hohen Kathodenpotentialen und Temperaturen statt und bedingt ähnlich wie die Bildung der SPI eine Impedanzvergrößerung der kathodischen Halbzelle [59–61].

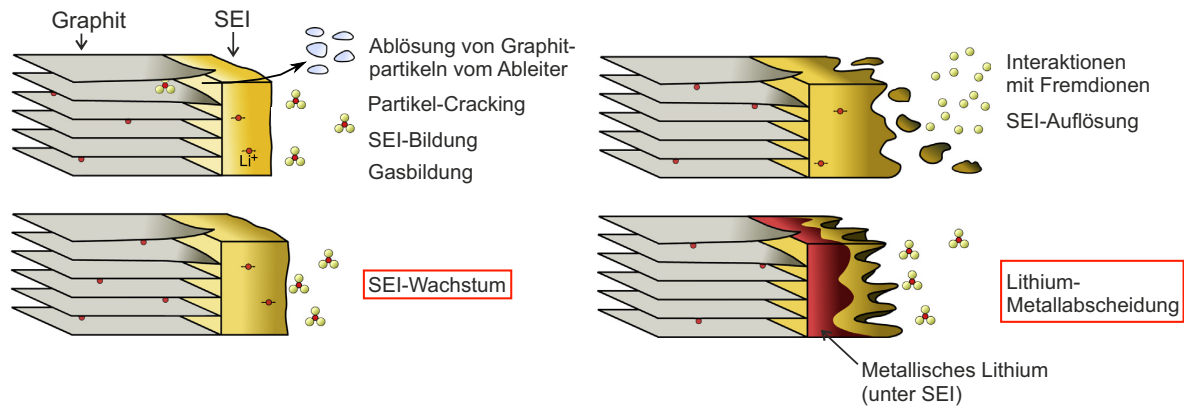


Abbildung 2.3: Alterungsprozesse von (Graphit-)Anoden nach [51]: Die dominanten Prozesse SEI-Wachstum und Lithium-Metallabscheidung sind rot hervorgehoben.

2.2.2 Anodenalterung

Im Gegensatz zur Alterung von Kathodenmaterialien ist die Degradation der Anode (typischerweise aus Graphit, siehe Abs. 2.1.2.2) sehr stark von der Veränderung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche im Laufe des Lebenszyklus' abhängig [62]. Dazu zählen das fortwährende Wachstum der SEI, besonders bei niedrigen Anodenpotentialen geg. Li/Li^+ [38, 40, 63, 64] und die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche [65] (siehe Folgeabschnitt). Darüber hinaus kann die Volumenausdehnung der Anode bei der Einlagerung von Li-Spezies (siehe Abs. 2.1.2.2) zu einer mechanischen Beeinträchtigung führen, z.B. durch Aufbrechen von Aktivmaterialpartikeln oder deren Ablösung vom Ableiter [66, 67]. Die volumetrische Ausdehnung der Anode kann außerdem ein Aufbrechen der SEI bedingen. Die dadurch verursachten Fehlstellen der Passivierungsschicht begünstigen die Co-Interkalation von Lösungsmittelspezies in die Basalebenen des Graphits. Diese wiederum führt zu einer weiteren mechanischen Beeinträchtigung des Aktivmaterials [39]. Ein Überblick über die wichtigsten Alterungsprozesse von Graphitanoden findet sich in Abb. 2.3.

2.2.2.1 Lithium-Metallabscheidung

Lithium-Metallabscheidung stellt einen der schwerwiegendsten Alterungsprozesse in Lithium-Ionen-Zellen dar [68–81] und soll hier daher vertieft besprochen werden. Dieser Alterungsmechanismus tritt während des Ladevorgangs der Zelle bzw. Lithiierung der Anode auf, besonders jedoch bei gehemmter Elektrodenkinetik ($\hat{=}$ niedrige Umgebungstemperaturen), großen Interkalationsüberspannungen η_{int} ($\hat{=}$ hohe Laderaten) und niedrigen Ruhepotentialen des Graphits Φ_0^{NE} . Unter diesen Umständen kommt es zu einer Übersättigung der oberflächennahen Bereiche der Graphit-Aktivmaterialpartikel. Dies hat zur Folge, dass die von der Kathode gelieferten Lithium-Ionen zu elementarem Lithium reduziert werden, das sich anschließend auf der Elektrodenoberfläche abscheidet. Die metallische Lithiumphase ist thermodynamisch instabil und reagiert in Exposition zum umgebenden Elektrolytvolumen zu unlöslichen Deck-

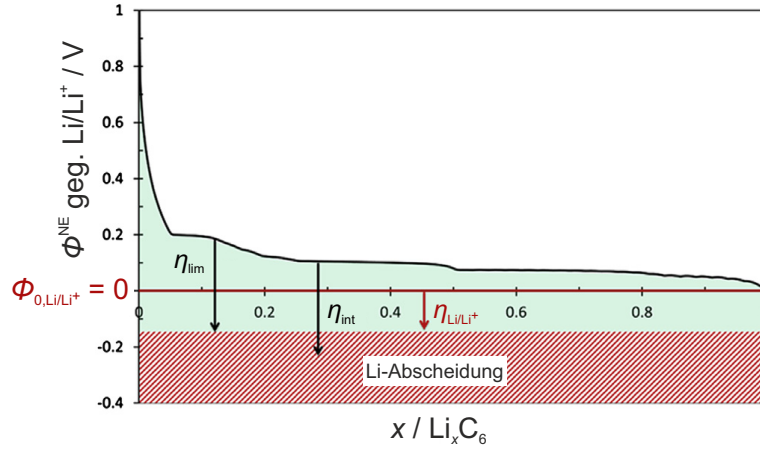


Abbildung 2.4: Plating-Bedingung (verändert aus [68]): Die Abscheidung von metallischem Lithium tritt genau dann auf, wenn $|\eta_{int}| > \eta_{lim} := \Phi_0^{NE} - \Phi_{0, Li/Li^+} + |\eta_{Li/Li^+}|$.

schichtprodukten. Dieser Vorgang führt zu einem Verbrauch von Li-Spezies im Elektrolyten und daher mittelfristig zu einem ausgeprägten Kapazitätsverlust auf Vollzellebene [75, 80]. Aus elektrochemischer Sicht sind daher die Randbedingungen für das Auftreten von Lithium-Metallabscheidung von besonderem Interesse. In diesem Zusammenhang wurde von Legrand et al. [68] erstmals ein Plating-Kriterium definiert, das das Auftreten von Metallabscheidung an messbare Größen wie Φ_0^{NE} oder η_{int} knüpft. Diesem Kriterium folgend ist Metallabscheidung genau dann möglich, wenn die Überspannung der Graphithalbzelle durch Interkalation von Li-Spezies (η_{int}) eine kritische Überspannung η_{lim} übersteigt (siehe Abb. 2.4):

$$|\eta_{int}| \stackrel{!}{>} \eta_{lim} := \Phi_0^{NE} - \Phi_{0, Li/Li^+} + |\eta_{Li/Li^+}| . \quad (2.23)$$

Dabei bezeichnet $\Phi_{0, Li/Li^+}$ das Gleichgewichtspotential von Li/Li^+ und $|\eta_{Li/Li^+}|$ den Betrag der Überspannung der Abscheidungs-/Auflösungsreaktion. O.B.d.A. besitzt ersteres für alle x in $Li_x C_6$ einen Wert von 0 V geg. Li/Li^+ . Wird für letzteres eine Butler-Volmer-Beziehung angenommen, ist $|\eta_{Li/Li^+}|$ vor Beginn der Abscheidung ebenfalls nahezu null. Aus diesen Annahmen leitete Hein et al. [81] ein vereinfachtes Plating-Kriterium ab:

$$\eta_{int} + \Phi_0^{NE} \stackrel{!}{<} 0 . \quad (2.24)$$

Demnach findet Metallabscheidung unter thermodynamischen Gesichtspunkten genau dann statt, wenn die Interkalationsüberspannung η_{int} (Glg. (2.19), während des Ladevorgangs negativ) das Ruhepotential Φ_0^{NE} betragsmäßig überwiegt. Dieses Plating-Kriterium wird in Abs. 5.3 zur Prädiktion von Lithium-Metallabscheidung in einem diskreten elektrochemischen Modell verwendet.

2.3 Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen

2.3.1 Leerlaufspannungsverhalten

Die Leerlaufspannung (siehe Glg. (2.2)) ist die wichtigste thermodynamische Kenngröße von Batteriezellen und daher ein integraler Bestandteil der elektrochemischen Charakterisierung. Zur Messung der Leerlaufspannung haben sich zwei unterschiedliche Verfahren bewährt:

- (i) *Relaxverfahren*: Das Relaxverfahren beruht auf der stufenweisen Ladung/Entladung der Zelle bzw. Einzelelektroden in kleinen Ladungsincrementen (in der Regel $< 5\%$ bezogen auf die Gesamtkapazität der Zelle bzw. Elektrode) und anschließender Relaxationsphase zum Abklingen der Überspannungen und zur Äquilibration des Ladezustands innerhalb der Elektroden. Als Messwert für die Leerlaufspannung zum gegebenen Ladezustand wird der Spannungswert nach Verstreichen der Relaxationsphase herangezogen. Danach wird nach selbem Muster iterativ mit dem Folgeinkrement fortgefahren. Demnach handelt es sich beim Relaxverfahren um ein ladezustandsdiskretes Verfahren. Das Leerlaufspannungsverhalten zwischen den Stützpunkten kann durch Interpolation oder parametrische Regression bestimmt werden. Dieses Verfahren kommt in Abs. 5.3 bei der Parametrierung des Leerlaufspannungsmodells zur Operando-Detektion von Lithium-Metallabscheidung zum Einsatz.
- (ii) *Pseudo-OCV-Verfahren* (auch: pOCV-Verfahren): Dem pOCV-Verfahren liegt eine zeitkontinuierliche Ladung/Entladung der Zelle bzw. Einzelelektrode mit einem Konstantstrom zugrunde. Da im Gegensatz zum Relaxverfahren auf Relaxationsphasen innerhalb des zu messenden Ladezustandsbereichs verzichtet wird, ist eine hinreichend kleine Stromamplitude für die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht unabdingbar. In der Praxis haben sich dabei abhängig vom Zelldesign Stromraten kleiner $C_{\text{nom}}/20^1$ als hinreichend herausgestellt. Anwendung findet das pOCV-Verfahren bei der Identifikation von Alterungsprozessen über das veränderliche Leerlaufspannungsverhalten der Elektroden bzw. Zellen (Abs. 4.2.2).

Die Leerlaufspannung von Lithium-Ionen-Zellen ist darüber hinaus durch folgende Effekte bestimmt:

- (1) *Spannungshysterese*: Die Spannungshysterese beschreibt die Abhängigkeit der Leerlaufspannung vom energetischen Ursprungs- bzw. Vorzustand der Zelle bzw. Elektrode. Ähnlich wie bei der magnetischen Hysterese von ferromagnetischen Werkstoffen kann in vielen Elektrodenmaterialien eine elektrische Hysterese z.B. in Form unterschiedlicher Spannungsniveaus während Lithiierung/Delithiierung beobachtet werden (für Graphit: [25], für Eisenphosphat: [82, 83], für Manganoxide: [84]). Auch wenn die Ursachen der Spannungshysterese bisher nicht abschließend geklärt sind, gilt die Bildung thermodyna-

¹Durch den Index „nom“ soll zum Ausdruck gebracht werden, dass es sich um nominelle Betriebsgrößen (Kapazität, Stromrate, etc.) der Zelle/Elektrode handelt.

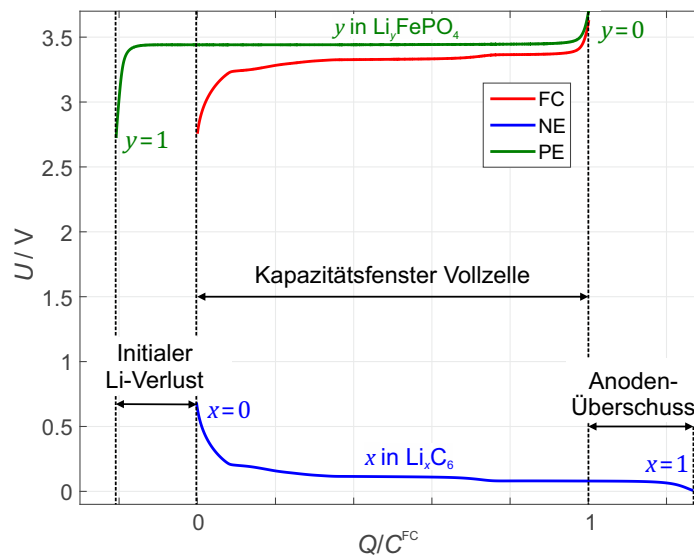


Abbildung 2.5: Kapazitätsfenster der Vollzelle in Abhängigkeit der Ladezustandsbereiche von Kathode und Anode am Beispiel der Lithiumeisenphosphat/Graphit-Zellchemie. Die Breite des Kapazitätsfensters ist durch den vollständig lithiierten Zustand von Kathode (linksseitig) bzw. Anode (rechtsseitig) vorgegeben. Der Ladedurchsatz bei diesen Zuständen hängt einerseits von den flächenspezifischen Kapazitäten bzw. Dimensionen von Kathode und Anode und andererseits vom Lithiumverlust bei Erstformierung der SEI ab. Letzterer lässt sich durch die Linksverschiebung der kathodischen Ruhepotentialkennlinie relativ zur anodischen darstellen (Anm.: Der Einfluss der Lade- bzw. Entladeschlussspannung auf die Breite des Kapazitätsfensters ist hier vernachlässigt).

misch stabiler Phasen unterschiedlichen Lithiierungsgrades in einem Mehrpartikelsystem als ein plausibler Erklärungsansatz [85]. Die Koexistenz solcher Phasen impliziert ein Ungleichgewicht des chemischen Potentials und damit der Leerlaufspannung. Ansätze zum praktischen Umgang mit der Spannungshysterese in der Modellierung des Klemmenverhaltens wurden unter anderem in [86] und [87] aufgezeigt.

- (2) *Entropieänderung*: Nach Glg. (2.3) ist die freie Reaktionsenthalpie von der Reaktionsentropie ΔS abhängig. Dies impliziert, dass jede Form von elektrochemischer Reaktion unweigerlich zur Freisetzung oder Vernichtung einer bestimmten Reaktionswärme $T\Delta S$ an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche führt. Mit $\Delta G = -zFU_{\text{OCV}}$ ist die Leerlaufspannung wie folgt von der Temperatur(-änderung) abhängig:

$$\frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} = -\frac{1}{zF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \frac{\Delta S}{zF} \quad (2.25)$$

Die Reaktionswärme ΔS ist ihrerseits vom Ladezustand der Zelle bzw. Elektrode abhängig, da die Phasenübergänge während der Lithiierung/Delithiierung zu einer heterogenen Verschiebung der energetischen Zustände führen:

$$\Delta S(\text{SOC}) = zF \left. \frac{\partial U_{\text{OCV}}}{\partial T} \right|_{\text{SOC}} \quad (2.26)$$

Messtechnisch kann $\Delta S(\text{SOC})$ entweder potentiometrisch (Aufzeichnung der differentiellen Spannungsänderung unter einer differentiellen Änderung der Umgebungstemperatur) [88–90] oder durch das Verfahren der thermischen Impedanzspektroskopie [91–95] bestimmt werden. In Abs. 3.4 wird erstgenanntes Verfahren auf Graphitelektroden aus kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen angewendet, um den Beitrag der reversiblen Wärme zur gesamten Wärmeerzeugung abschätzen zu können.

- (3) *Elektrodenbalancierung*: Neben der Spannungshysterese und der Entropieänderung ist die Leerlaufspannung von Lithium-Ionen-Zellen außerdem von der sogenannten *Elektrodenbalancierung* abhängig. Diese beschreibt den Einfluss der flächenspezifischen Kapazitäten der Einzelelektroden und des Verlustes von zyklisierbarem Lithium während der Zellformierung auf die verfügbare Zellkapazität. In Abb. 2.5 ist der Effekt der Elektrodenbalancierung schematisch veranschaulicht. Danach lässt sich die Leerlaufspannungskennlinie der Vollzelle aus der Superposition der Ruhepotentialkennlinien von Kathode (grüne Kurve) und Anode (blaue Kurve) zwischen Entladeschluss (i.d.R. der vollständig delithiierte Zustand der Anode) und Ladeschluss (i.d.R. der vollständig delithiierte Zustand der Kathode) gewinnen. Dies wiederum bedeutet, dass die Vollzellkapazität stets kleiner als, höchstens jedoch gleich der Kapazitäten der Einzelelektroden ist. Die gegenläufige Verschiebung der kathodischen bzw. anodischen Ruhepotentialkennlinien zu Lebensbeginn der Zelle ist durch den Lithiumverlust während der Zellformierung bedingt: Im ersten Formierungszyklus (Lithiierung der Anode) geht ein Teil des ur-

spränglich in der Kathode eingelagerten Lithiums irreversibel in die Bildung der SEI ein und steht der Zelle in der anschließenden Entladung folglich nicht mehr zur Verfügung. Der dadurch implizierte Lithiumverlust lässt sich durch die gegenläufige Verschiebung der Ruhepotentialkennlinien beschreiben. Die Identifikation der Elektrodenbalancierung von kommerziellen Zellen unterschiedlicher Auslegung (Hochleistung bzw. Hochenergie) wird in Abs. 4.2.1 eingehender behandelt.

2.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein etabliertes und weitläufig angewendetes Verfahren zur Charakterisierung des kinetischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen [96, 97]. Die elektrische Impedanz ist als Quotient der Fouriertransformierten einer wechselförmigen Strom- (Anregungssignal) und einer gleichermaßen wechselförmigen Spannungsgröße (Antwortsignal) wie folgt definiert:

$$Z(j\omega) := \frac{\mathcal{F}(u(t))}{\mathcal{F}(i(t))} \quad (2.27)$$

Aufgrund der Zeitabhängigkeit von Anregungs- und Antwortsignal ist $Z(j\omega)$ eine frequenzabhängige Größe. Die Frequenzabhängigkeit wird durch die Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi f \quad (2.28)$$

gekennzeichnet. Da es sich bei $Z(j\omega)$ um die Systembeschreibung im Sinne einer regelungstechnischen Übertragungsfunktion handelt, muss die Zelle zum Zeitpunkt der Messung die Anforderungen eines linear-zeitinvarianten Systems (LZI-System) erfüllen [98].

- (i) *Linearität*: Linearität ist erfüllt, falls die Superposition zweier beliebiger Anregungen $i_1(t)$ und $i_2(t)$

$$i(t) = \alpha i_1(t) + \beta i_2(t)$$

zu einem gleichermaßen superponierten Ausgangssignal

$$u(t) = \alpha u_1(t) + \beta u_2(t)$$

führt, wobei $u_k(t)$ die Antwort zur Anregung $i_k(t)$ bezeichnet ($k \in \{1; 2\}$). Bei Anwendung der EIS auf Batteriezellen hat sich die empirische Faustregel durchgesetzt, dass Linearität gewährleistet ist, falls die Antwortamplitude bei mittelwertfreier Anregung einen Wert von $\hat{u} = 10 \text{ mV}$ nicht übersteigt [4].

- (ii) *Zeitinvarianz*: Das System ist genau dann zeitinvariant, falls es gegenüber einer um t_0 verschobenen Anregung $i^* = i(t - t_0)$ mit einer Antwort $u^* = u(t - t_0)$ reagiert. Praktisch

bedeutet dies, dass sich das Zellverhalten während der Messung nicht signifikant ändern darf (z.B. durch Selbstentladung, Alterung). Deshalb ist die Bedingung der Zeitinvarianz insbesondere bei langen Messzeiten als kritisch einzustufen und gegebenenfalls durch nachträgliche Signalanalyse (Kramers-Kronig-Test, siehe nachfolgender Abs. 2.3.3) zu überprüfen.

Die oben genannten Bedingungen sind prinzipiell für arbiträre Anregungssignale $i(t)$ erfüllt. Daher kommen für die messtechnische Erfassung der Impedanz von Batteriezellen unterschiedliche Anregungsformen in Frage:

- (i) *Monofrequente EIS*: Die mit Abstand am häufigsten verwendete Anregungsform beruht auf der Aufprägung eines sinusförmigen Stromsignals $i(t) = \hat{i} \sin(\omega t)$. Die Zelle antwortet darauf mit einem sinusförmigen, um die Phase ϕ verzögerten Spannungssignal $u(t) = \hat{u} \sin(\omega t + \phi)$. Mit Glg. (2.27) lässt sich die daraus resultierende Impedanz durch

$$Z(j\omega) = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} e^{j\phi} = |Z(j\omega)| e^{j\phi} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.29)$$

darstellen. Dabei entspricht $\text{Re}(Z) = Z'(\omega)$ dem Realteil und $\text{Im}(Z) = Z''(\omega)$ dem Imaginärteil der komplexen Impedanz $Z(j\omega)$. Aus der iterativen Anwendung der monofrequenten Methode bei mehreren Anregungsfrequenzen $f = \{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ ergibt sich das sogenannte *Impedanzspektrum*, die kollektive Darstellung der Impedanz zu den untersuchten Frequenzen f . Die Darstellung des Impedanzspektrums erfolgt typischerweise im sogenannten *Nyquistplot*, in dem $Z(j\omega)$ durch Gegenüberstellung von $Z'(\omega)$ und $Z''(\omega)$ ausgedrückt wird.

- (ii) *Pulsmethode*: Bei der Pulsmethode wird das System mit einem rechteckförmigen Strompuls

$$i(t) = \text{rect}\left(\frac{t - T_p/2}{T_p}\right) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & 0 \leq t \leq T_p \\ 0 & t > T_p \end{cases} \quad (2.30)$$

beaufschlagt und die Spannungsantwort des Systems zur Berechnung von $Z(j\omega)$ herangezogen. Dabei entspricht T_p der zeitlichen Breite des Strompulses. Da die Fouriertransformierte von Glg. (2.30)

$$\mathcal{F}\left(\text{rect}\left(\frac{t - T_p/2}{T_p}\right)\right) = \text{si}\left(\frac{\omega T_p}{2}\right) \cdot e^{-j\omega T_p/2} \quad (2.31)$$

den ersten Nulldurchgang bei $f_0 = 1/T_p$ besitzt, werden bei der Pulsmethode im Gegensatz zur monofrequenten Methode mindestens alle Frequenzen $f < f_0$ gleichzeitig angeregt. Daher ermöglicht die Pulsmethode eine gegenüber der monofrequenten Methode signifikant messzeitreduzierte Bestimmung der Impedanz. Die Pulsmethode findet

in Abs. 2.3.5 Anwendung bei der Systemidentifikation aus dem Zeitbereich.

2.3.3 Validität gemessener Impedanzspektren

Die Anwendung der Impedanzspektroskopie zur Zellcharakterisierung und Modellparametrierung stellt hohe Anforderungen an die Güte der gewonnenen Messdaten. Wie im Vorabschnitt bereits diskutiert wurde, muss die Zelle zur Messzeit die Bedingungen eines LZI-Systems erfüllen. Diese Bedingungen sind genau dann erfüllt, wenn das System den sogenannten *Kramers-Kronig-Beziehungen* genügt. Kramers [99] und Kronig [100] fanden nahezu zeitgleich heraus, dass Real- und Imaginärteil der Impedanz eines LZI-Systems über

$$Z'(\omega) = Z''(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.32)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ'(x) - \omega Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.33)$$

zusammenhängen und sich aus der Kenntnis des jeweils anderen ableiten lassen. Aufgrund des semi-infiniten Integrals lassen sich die Kramers-Kronig-Beziehungen in Form von Glgn. (2.32) und (2.33) nicht auf reale Messdaten anwenden, da letztere immer nur in einem beschränkten Frequenzbereich und zu diskreten Frequenzen vorliegen. Dem kann prinzipiell durch Extrapolation der Messdaten nach $f \rightarrow 0$ und $f \rightarrow \infty$ nachgekommen werden [101, 102]. Allerdings ist die Extrapolation von realen Datensätzen in der Regel einer nicht zu vernachlässigenden Mehrdeutigkeit unterworfen. Um unvollständige oder fehlerbehaftete Datensätze dennoch auf Kramers-Kronig-Gültigkeit untersuchen zu können, können zur Prüfung statt Glg. (2.32) und (2.33) alternativ die Residuen der Messdaten bei numerischer Anpassung des gemessenen Spektrums an ein Kramers-Kronig konformes Ersatzschaltbildmodell herangezogen werden [103]. Da jedes elektrische Schaltmodell bestehend aus passiven Bauelementen a priori den Kramers-Kronig-Beziehungen genügt, kann die Forderung nach Linearität und Zeitinvarianz der Messdaten über die Güte des numerischen Fits an das Messmodell überprüft werden. Obwohl die ermittelten Parameterwerte für die Validitätsprüfung keiner physikalischen Interpretation unterliegen (beispielsweise sind auch negative Widerstände zugelassen), muss bei der Auswahl des Messmodells dennoch darauf geachtet werden, dass es den Frequenzverlauf des untersuchten Systems zu genüge abbildet. Für Batteriezellen bietet sich dabei das Voigt-Modell der Elektrochemie an, das auf einer Serienschaltung beliebig vieler RC-Glieder beruht [104] (siehe Abs. 2.4.2.1). Die Parameteridentifikation kann durch ein nichtlineares Optimierungsverfahren (z.B. die Methode der kleinsten Quadrate, engl.: *Complex Nonlinear Least Squares*, CNLS) erfolgen. Bei Vorgabe der betrachteten Zeitkonstanten wird aus dem nichtlinearen Optimierungsproblem ein lineares, wodurch Rechenaufwand und Mehrdeutigkeit der Parameterschätzung deutlich geringer ausfallen [105]. Das klassische Voigt-Modell bildet ausschließlich kapazitiv-resistive Prozesse ab. Bei Vorliegen rein induktiver oder rein kapazitiver Impedanzanteile kann das Messmodell daher um eine Serieninduktivität oder -kapazität

erweitert werden. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass diese Impedanzanteile fälschlicherweise als Störung im kapazitiv-resistiven Frequenzbereich (in der Regel Grenzflächenprozesse) identifiziert werden. In dieser Arbeit kommt ein lineares Kramers-Kronig-Testverfahren angelehnt an [106] zum Einsatz.

2.3.4 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Die *Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten* (DRT) ermöglicht die Darstellung der komplexen Impedanz über den Anteil der dem System zugeordneten charakteristischen Zeitkonstanten an der Gesamtpolarisation Z_{pol} gemäß:

$$Z_{\text{pol}} = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau , \quad (2.34)$$

wobei

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1 \quad (2.35)$$

gilt. Dabei bezeichnet R_0 den asymptotischen, reellen Rest der Impedanz für $\omega \rightarrow \infty$, R_{pol} den Gesamtpolarisationswiderstand des Systems und $g(\tau)/1+j\omega\tau d\tau$ den Polarisationsanteil im Zeitkonstanteninkrement $d\tau$. Dass es sich um einen Polarisationsanteil handelt, wird aus der Normierung in Glg. (2.35) deutlich. Da gemessene Impedanzen stets nur zu diskreten Frequenzen vorliegen, findet die frequenzkontinuierliche Darstellung in Glg. (2.34) in der Praxis keine Anwendung. Stattdessen geht man für die praktische Berechnung der DRT zur summarischen Darstellung von Z_{pol} über:

$$Z_{\text{pol}} = R_0 + R_{\text{pol}} \sum_{k=1}^N \frac{g_k}{1 + j\omega\tau_k} , \quad (2.36)$$

wobei

$$\tau_k = \frac{1}{\omega_k} = \frac{1}{2\pi f_k} . \quad (2.37)$$

die diskreten Zeitkonstanten bzw. Stützstellen der DRT darstellt. Dementsprechend ist g_k in Glg. (2.36) der Polarisationsanteil des Systems zur Zeitkonstante τ_k . Abweichend von der einheitenlosen Formulierung in Glg. (2.36) lässt sich die Verteilungsfunktion mit

$$h_k = R_{\text{pol}} \cdot g_k \quad (2.38)$$

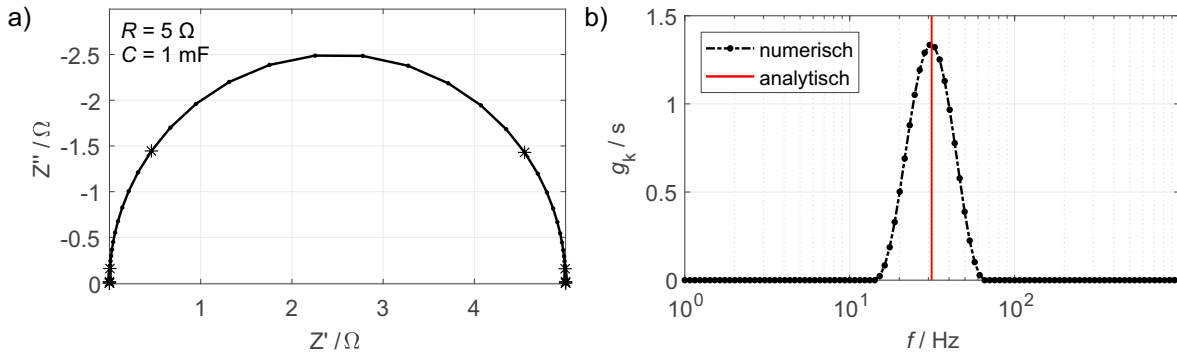


Abbildung 2.6: Analytische und numerisch berechnete Verteilungsfunktion eines idealen RC-Gliedes im Frequenzbereich $f = [10^0; 10^3]$ Hz: a) Nyquistplot, b) Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-6}$).

auch als *absolute* Verteilung darstellen:

$$Z_{\text{pol}} = R_0 + \sum_{k=1}^N \frac{h_k}{1 + j\omega\tau_k} \quad (2.39)$$

Die absolute Darstellung der Verteilungsfunktion erweist sich gegenüber der einheitenlosen zum Beispiel bei der Identifikation von Alterungsprozessen in Lithium-Ionen-Zellen als vorteilhaft, da in diesem Fall die absolute Veränderung der einzelnen Polarisationsanteile von besonderem Interesse ist. Die Anwendung der absoluten Verteilungsfunktion für die diagnostisch-prädiktive Alterungsanalyse wird in Abs. 4.3.2 näher beleuchtet.

In Abb. 2.6 a) ist das Prinzip der DRT am Beispiel der Impedanz eines RC-Gliedes demonstriert. Dieses besitzt mit $\tau_{\text{RC}} = R_{\text{RC}} \cdot C_{\text{RC}}$ genau eine charakteristische Zeitkonstante. Die analytische Lösung der Verteilungsfunktion entspricht also einem Dirac-Puls bei der charakteristischen Frequenz $f_{\text{RC}} = 1/(2\pi\tau_{\text{RC}})$ (Abb. 2.6 b)). Aufgrund der Regularisierung der Kostenfunktion bei numerischer Berechnung der Verteilungsfunktion (siehe nachfolgender Abschnitt) entspricht die numerische Lösung einer diskreten Verteilung von Polarisationsanteilen um die charakteristische Frequenz f_{RC} . Die Fläche unter g_k entspricht nach Glg. (2.35) eins, bei alternativer Betrachtung der absoluten Verteilungsfunktion nach Glg. (2.38) hingegen exakt dem Widerstand R_{RC} des RC-Gliedes.

Berechnung aus gemessenen Impedanzspektren

Nach Glg. (2.36) lässt sich die DRT aus der Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{Z} = \mathbf{A}\mathbf{g} \quad (2.40)$$

zu

$$\mathbf{g} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Z} \quad (2.41)$$

bestimmen, wobei \mathbf{Z} die experimentell gemessene Dispersion, \mathbf{A} der bekannte Parameterkernel und \mathbf{g} die gesuchte Verteilungsfunktion ist. Die Minimierung der Kostenfunktion

$$S = \|\mathbf{A}\mathbf{g} - \mathbf{Z}\|^2 \quad (2.42)$$

stellt ein numerisch schlecht gestelltes inverses Problem dar [107]. In Glg. (2.42) bezeichnet $\|\cdot\|$ die euklidische Norm. In der Literatur werden zur Lösung des Optimierungsproblems in der Hauptsache zwei Verfahren unterschieden [108]:

- (1) Fouriertransformation \rightarrow Filterung im Bildbereich \rightarrow Rücktransformation [109, 110]
- (2) Regularisierungsmethoden, allen voran die sogenannte *Tikhonov-Regularisierung* [111–114]

Verfahren (1) beruht auf der Transformation von Glg. (2.34) in den Bildbereich. Dazu genügt nach [109] die Betrachtung des Imaginärteils, da sich der Realteil der gemessenen Impedanz bei Konformität mit den Kramers-Kronig-Beziehungen aus dem Imaginärteil ableiten lässt.

$$Z''(\omega) = -R_{\text{pol}} \int_0^\infty \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} g(\tau) d\tau \quad (2.43)$$

Nach Variablensubstitution ($x = \ln(\omega/\omega_0)$, $y = \ln(\omega\tau)$) wird aus Glg. (2.43) das Faltungsprodukt

$$Z''(x) = -\frac{R_{\text{pol}}}{2} \text{sech}(x) * g(x) \quad \bullet \longrightarrow \quad \tilde{Z}''(s) = -\frac{R_{\text{pol}}}{2} \tilde{\text{sech}}(s) \cdot \tilde{g}(s) , \quad (2.44)$$

das im Bildbereich (Tilde-Operator) als algebraisches Produkt nach $\tilde{g}(s)$ gelöst werden kann. Vor der Rücktransformation muss $\tilde{g}(s)$ geeignet gefiltert werden, um numerische Fehler in den Randbereichen der Transformierten zu unterdrücken. In [109] konnte das Hanning-Filter als guter Kompromiss zwischen Rauschunterdrückung und Frequenzauflösung ausgemacht werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommende Verfahren (2) ist [114] nachempfunden und beruht auf der Regularisierung des Gleichungssystems (2.40) gemäß

$$\hat{S} = \|\mathbf{A}\mathbf{g} - \mathbf{Z}\|^2 + \lambda \|\mathbf{L}\mathbf{g}\|^2 \quad (2.45)$$

Dabei wird die Kostenfunktion aus Glg. (2.42) um einen Term erweitert, der die Lösung entsprechend des Operators L glättet (typischerweise die Identität oder zweite Ableitung von

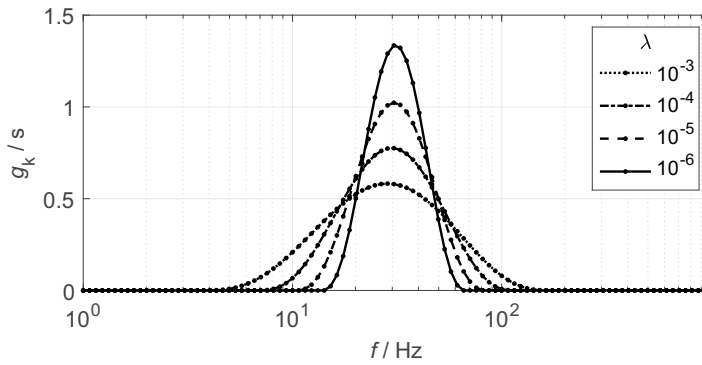


Abbildung 2.7: Numerisch berechnete Verteilungsfunktion eines RC-Gliedes bei Variation des Regularisierungsparameters λ . Ein größerer Wert für λ führt zu einer Abflachung und Verbreiterung des lokalen Maximums in der Verteilungsfunktion, ein kleinerer zur Stauchung und Amplitudenvergrößerung. Für $\lambda = 0$ (nicht gezeigt) entspricht die Verteilung der des nicht regularisierten Gleichungssystems.

g). Der Regularisierungsparameter λ entscheidet über die Gewichtung des Zusatzterms in der erweiterten Kostenfunktion (Glg. (2.45)): Bei einem kleinen Wert fließt der Zusatzterm nur zu einem geringen Anteil in das Optimierungsproblem ein und die Lösung ist hauptsächlich durch den Fit der Daten \mathbf{Z} an das Messmodell bestimmt. Je größer der Wert gewählt wird, desto stärker fällt der Einfluss der Regularisierung aus. Die optimale Wahl von λ hängt neben der Wahl des Messmodells hauptsächlich von der Güte der Messdaten ab, da fehlerbehaftete Datensätze bei unzureichender Regularisierung zu einer instabilen Lösung führen (Oszillationen, fehlerhafte Peaks in der Verteilungsfunktion). Einige Möglichkeiten zur Bestimmung des optimalen Wertes für λ werden in [112] vorgestellt.

In Abb. 2.7 ist der Effekt des Regularisierungsparameters auf die numerisch berechnete Verteilungsfunktion eines einfachen RC-Gliedes dargestellt. Es ist ersichtlich, dass größere λ -Werte zu einer Dämpfung und Verbreiterung des Spektrums führen, wobei die Fläche unter dem Peak (1 bei der relativen Verteilungsfunktion, R_{RC} bei der absoluten Verteilungsfunktion) erhalten bleibt.

2.3.5 Puls-Fitting

Das als *Puls-Fitting* bezeichnete Verfahren ist der Überbegriff aller Zeitbereichsverfahren, in denen ein zuvor festgelegtes Messmodell durch Fit an einen Strom- oder Spannungspuls parametrisiert wird (Abb. 2.8 a)). Im einfachsten Fall besteht das Messmodell, analog zu dem des linearen Kramers-Kronig-Validitätstests, aus einer seriellen Verschaltung endlich vieler RC-Glieder und einem ohmschen Widerstand. Obwohl das Verfahren bereits lange bekannt und weitläufig eingesetzt wird, sind in der Literatur kaum konsistente mathematische Beschreibungen zu finden [115]. Für einen Strompuls mit Amplitude I_p und zeitlicher Breite T_p lassen

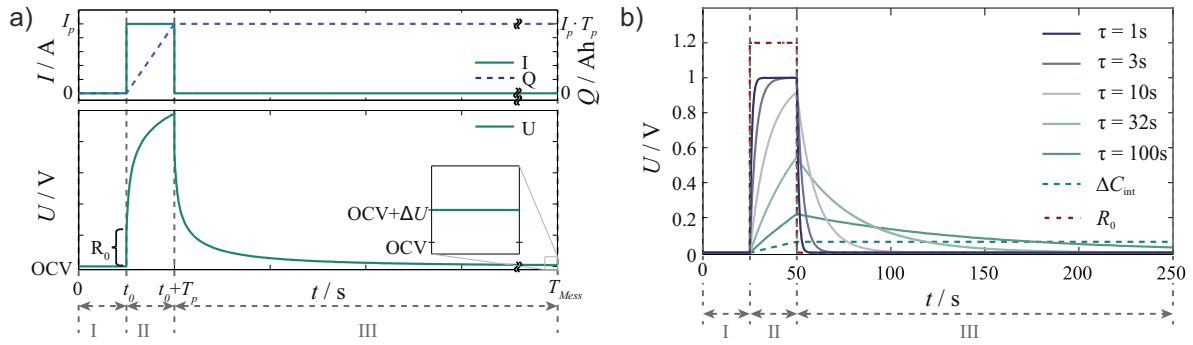


Abbildung 2.8: Puls-Fitting-Verfahren (aus [115]): a) Simulierte Strom- bzw. Spannungsprofile eines R-5RC-Ersatzschaltbildmodells während I: Relaxationsphase vor Puls, II: Pulsphase, III: Relaxationsphase nach Puls. b) Individuelle Überspannungen der einzelnen RC-Glieder, des ohmschen Widerstands und Spannungshub durch differentielle Kapazität ΔC_{int} .

sich die Überspannungen in Puls- und Relaxationsphase nach [115] mit

$$u(t) = \sum_{n=1}^N R_n I_p \left[\sigma(t - t_0) \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{R_n C_n}} \right) - \sigma(t - (t_0 + T_p)) \left(1 - e^{-\frac{t-(t_0+T_p)}{R_n C_n}} \right) \right] + R_0 \cdot i(t) + \frac{I_p T_p}{\Delta C_{\text{int}}} \quad (2.46)$$

vollständig beschreiben. Dabei umfasst der erste Term in Glg. (2.46) die Überspannungen in Folge der Verlustanteile der N RC-Glieder im Messmodell, der zweite die Verluste durch den seriellen Widerstand und der dritte den irreversiblen Spannungshub in Folge des Ladedurchsatzes.

Die einzelnen Spannungsverluste aus Glg. (2.46) sind in Abb. 2.8 b) graphisch aufbereitet. Es ist ersichtlich, dass die RC-Glieder mit kleiner Zeitkonstante sehr früh in Sättigung gehen, während die Überspannungen der Glieder mit großer Zeitkonstante deutlicher später zur Gesamtpolarisation beitragen, dafür aber auch deutlich langsamer wieder abklingen. Der Spannungshub in Folge des Ladedurchsatzes ist umgekehrt proportional zur differentiellen Kapazität

$$\Delta C_{\text{int}} = \frac{\Delta Q}{\Delta U} = \frac{I_p T_p}{U_{\text{OCV}}(T_{\text{mess}}) - U_{\text{OCV}}(t - t^*)} \quad (2.47)$$

Die differentielle Kapazität beschreibt die Spannungsänderung ΔU der Zelle in Folge eines Ladedurchsatzinkrementes ΔQ . Dabei ist $U_{\text{OCV}}(t_0 - t^*)$ die relaxierte Zellspannung zu einem beliebigen Zeitpunkt $t_0 - t^*$ vor Beaufschlagung mit dem Anregungspuls und $U_{\text{OCV}}(T_{\text{mess}})$ die Spannung nach Verstreichen der Messzeit T_{mess} . Typischerweise wird t^* so klein gewählt, dass die Referenzspannung zeitlich möglichst direkt vor der Anregung abgegriffen wird, da damit eine maximale Relaxationszeit in Phase I einhergeht. Abhängig von der Leerlaufspannungsch-

rakteristik der zu untersuchenden Zellen (Abs. 2.3.1) und dem Ladedurchsatz des Strompulses kann der durch ΔC_{int} bedingte Spannungshub nur wenige Millivolt betragen. Demnach ist eine ausreichende Relaxationszeit in Phase I und III entscheidend für die exakte Quantifizierung des durch ΔC_{int} verursachten Spannungshubs, da nur in diesem Fall sichergestellt werden kann, dass der gemessenen Leerlaufspannung U_{OCV} keine unerwünschte Restkinetik überlagert ist. Jedoch kann eine zu große Relaxationszeit ebenfalls zu einer fehlerbehafteten Identifizierung der Verlustanteile führen, falls U_{OCV} einer Drift in Folge von Selbstentladung unterliegt, die durch das Messmodell nicht abgebildet wird [115]. Dies ist besonders bei der Anwendung der Puls-Fitting-Methode auf Messdaten aus Experimentalzellaufbauten relevant, da diese in der Regel eine höhere intrinsische Selbstentladung (z.B. durch Verunreinigungen) aufweisen. Die Relaxationszeit in Phase III (nach Abschalten der Anregung) bestimmt nicht nur die Güte der Parameterschätzung, sondern auch die größte identifizierbare Zeitkonstante im Messmodell. Diese ist unter Vernachlässigung des Leckeffekts mit

$$\tau_{\text{max}} \leq \tau_{\text{relax}} := \frac{T_{\text{mess}}}{2\pi} \quad (2.48)$$

direkt von der Messzeit T_{mess} abhängig [116]. Dahingegen ist die kleinste auswertbare Zeitkonstante entweder durch die Pulsbreite T_{p} oder die Abtastung bestimmt. Der Einfluss ersterer wurde bereits in Abs. 2.3.2 diskutiert, denn die Fouriertransformierte des Rechteckpulses besitzt bei $f_{\text{max}} = 1/T_{\text{p}}$ den ersten Nulldurchgang. Damit ist die kleinstmögliche Zeitkonstante mit

$$\tau_{\text{min}} \geq \frac{1}{2\pi f_{\text{max}}} = \frac{T_{\text{p}}}{2\pi} \quad (2.49)$$

gegeben. Im Gegensatz dazu ist τ_{min} in letzterem Fall durch das Nyquist-Shannonsche Abtasttheorem bestimmt, gemäß dem die maximal auswertbare Frequenz nach oben durch

$$f_{\text{max}} \leq \frac{1}{2T_{\text{a}}} \quad (2.50)$$

beschränkt ist, wobei T_{a} die Abtastdauer des gemessenen Signals ist. Daraus ergäbe sich die kleinstmögliche Zeitkonstante τ_{min} zu

$$\tau_{\text{min}} \geq \frac{T_{\text{a}}}{\pi} . \quad (2.51)$$

Allerdings ist das Nyquist-Shannon Theorem (Glg. (2.50)) nur für periodische Signale und einer unendlich langen Beobachtungsdauer gültig. Unter Verwendung von Pulssignalen bei gleichzeitig endlicher Beobachtungsdauer kann τ_{min} daher in der Praxis durch

$$\tau_{\text{min}} \geq \frac{100T_{\text{a}}}{\pi} \quad (2.52)$$

nach oben abgeschätzt werden [115]. Bei typischen Abtastraten von $\approx 0,1$ s bzw. Pulsdauern von ≈ 10 s ist τ_{\min} also in der Regel durch das (praktische) Abtasttheorem vorgegeben. In Abs. 3.3.3 wird das Puls-Fitting-Verfahren für die Analyse des tieffrequenten Impedanzverhaltens der untersuchten kommerziellen Elektroden verwendet.

2.4 Modellierung des elektrochemischen Verhaltens

In Abs. 2.3 wurden die Grundlagen für die elektrochemische Charakterisierung von Batteriezellen gelegt. Viele der dort bestimmten charakteristischen Batteriegrößen (Leerlaufspannungskennlinie, elektrochemische Impedanz) finden bei der Modellierung des elektrochemischen Verhaltens Anwendung. Ein elektrochemisches Modell folgt stets dem Anspruch, das elektrochemische Verhalten der Zelle unter besonderer Berücksichtigung des Anwendungsfeldes und der damit einhergehenden Randbedingungen möglichst genau zu beschreiben. Demnach macht es beispielsweise wenig Sinn, ein komplexes, auf den physikalischen Grundprinzipien der elektrochemischen Transportprozesse (Abs. 2.1.3) basierendes Modell für die Online-Anwendung auf einem 8-Bit Mikrocontroller heranzuziehen. Auch wenn klassische Beschränkungen von Batteriemanagementsystemen wie die limitierten Rechenkapazitäten im Zuge der konsequenten Weiterentwicklung von Prozessorarchitekturen und System-on-Chip Konzepten zunehmend an Bedeutung verlieren, ist die Wahl einer geeigneten Modellstruktur für ein gegebenes Problem an weitere Kriterien wie Skalierbarkeit und Parametrisierungsaufwand geknüpft. Speziell in Hinblick auf die Detektion und Diagnose von Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen macht es daher Sinn die grundlegenden Eigenschaften der bekannten Modellklassen zu benennen und kritisch zu bewerten.

2.4.1 Klassifizierung der Modelle

Black-Box-Modelle

Das Ziel von *Black-Box*-Modellen ist die phänomenologische Beschreibung des Ein- bzw. Ausgangsverhaltens des zu untersuchenden Systems ohne detailliertes physikalisches Verständnis der internen Prozesse, die zum beobachteten Ausgangsverhalten führen. Aufgrund der dadurch bedingten Gestaltungsfreiheit in Bezug auf die verwendeten Modellgleichungen sind Black-Box-Modelle in der Regel in der Lage, das Ausgangsverhalten in einem eingeschränkten Wertebereich der Eingangsparameter bei einem vergleichsweise geringen Parametrisierungs- und Berechnungsaufwand korrekt zu beschreiben. Typische Beispiele für Black-Box-Modelle sind künstliche neuronale Netze (engl. *artificial neural networks*, (ANN)) und Modelle basierend auf Fuzzy-Logik oder Lookup-Tabellen.

White-Box-Modelle

Im Gegensatz zu Black-Box-Modellen beruhen *White-Box*-Modelle auf der vollständigen Beschreibung aller bekannten physikalischen Zusammenhänge und Abhängigkeiten des untersuchten Systems, und sind daher prinzipiell in der Lage das Ausgangsverhalten in einem weiten Wertebereich der Eingangsgrößen vorherzusagen. Für komplexe elektrochemische Systeme wie Batteriezellen geht mit Verwendung von *White-Box*-Modellen ein signifikant höherer Parametrisierungs- und Berechnungsaufwand einher, was sie im Allgemeinen für die Online-Anwendung in Batteriemanagementsystemen disqualifiziert. Der wohl bekannteste und derzeit mit Abstand am häufigsten diskutierte Vertreter dieser Modellklasse ist das erstmals von Newman [117] vorgestellte und später von Doyle [118] ausgearbeitete *Poröse-Elektroden-Modell*. In diesem werden die Zustandsgrößen Lithium-Konzentration und elektrochemisches Potential durch Lösung der zugrundeliegenden Transport- und Kinetikgleichungen (Abs. 2.1.3) auf einer Festkörper- bzw. einer Elektrolyt-domäne gelöst. Seit dessen Einführung wurde das Poröse-Elektroden-Modell konsequent weiterentwickelt, sei es für die Berücksichtigung von Alterungsprozessen wie der Lithium-Metallabscheidung [68, 69, 71, 81] oder in Hinblick auf mögliche Maßnahmen zur Modellreduktion bei gleichbleibender Güte der Modellvorhersage [119, 120].

Grey-Box-Modelle

Grey-Box-Modelle bilden die Mitte zwischen Black-Box- und White-Box-Modellen, da sie die Einfachheit von Black-Box-Modellen mit der physikalischen Grundlage von White-Box-Modellen verbinden. So bleibt bei Grey-Box-Modellen die physikalische Interpretierbarkeit trotz limitierter Rechenressourcen in der Regel erhalten. Das macht Grey-Box-Modelle besonders für die Online-Anwendung in Batteriemanagementsystemen interessant, in denen sicherheits- und lebensdauerrelevante Informationen für eine große Anzahl von Zellen zeitkritisch verarbeitet und verteilt werden müssen. Aber auch in der Offline-Diagnose können Grey-Box-Modelle White-Box-Modellen aufgrund der einfachen, teils standardisierten Parametrisierungsverfahren (z.B. der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, Abs. 2.3.2) überlegen sein. Einen der bekanntesten Vertreter der Grey-Box-Modellklasse stellen Ersatzschaltbildmodelle dar, die in dieser Arbeit rege Anwendung finden. Daher wird auf diese Modellart im Folgenden detaillierter eingegangen.

2.4.2 Ersatzschaltbild-basierte Modelle

Ersatzschaltbildmodelle bilden die Spannungsverluste während des dynamischen Betriebs der Zelle durch eine wohl definierte Verschaltung passiver Bauelemente ab [96]. Zu diesen Verlusten (im Folgenden als Verlustprozesse bezeichnet) zählen neben rein ohmschen Verlusten (elektrischer Widerstand der Zuleitungen, Kontakte und des Zellgehäuses; ionischer Wider-

stand des Elektrolyten) und Polarisationsverlusten an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen auch Massentransportverluste durch Diffusion von Lithiumspezies im Elektrolyt und Elektrodenfestkörper (vgl. Abs. 2.1.3). Typischerweise werden die Ersatzschaltbildelemente so ausgewählt, dass jedes Element oder Submodell bestehend aus wenigen Einzelementen genau einen Verlustprozess beschreibt. Das finale Modell resultiert aus der seriellen bzw. parallelen Verschaltung der Submodelle unter Berücksichtigung der Massen- und Ladungsflüsse in der Zelle. Im Folgenden werden die grundlegenden Bauelemente und einige einfache Submodelle näher eingeführt und erläutert.

2.4.2.1 Grundlegende Bauelemente und Submodelle

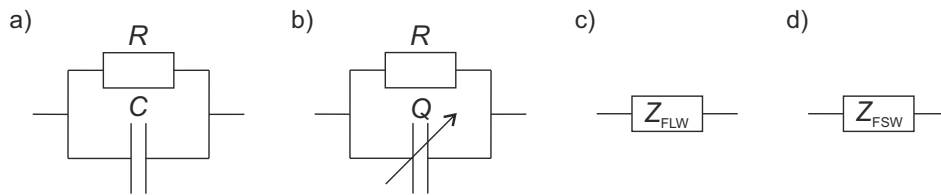


Abbildung 2.9: In dieser Arbeit verwendete Schaltbildkonvention zur Beschreibung eines a) RC-Elementes, b) RQ-Elementes, c) Finite Length Warburg-Elementes bzw. d) Finite Space Warburg-Elementes.

Zu den grundlegenden Bauelementen zur Modellierung der elektrischen und elektrochemischen Verlustprozesse in Lithium-Ionen-Zellen zählen die aus der Beschreibung elektrischer Schaltkreise bekannten Widerstände, Kondensatoren und Spulen. Auch wenn einige der komplexeren Bauelemente auf einer nicht-fraktionalen Beschreibung der Impedanz beruhen, lassen sich diese in der Regel auf eine serielle bzw. parallele Verschaltung der drei Grundelemente zurückführen. Die komplexe Impedanz letzterer ist durch

$$Z_R = R \quad Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad Z_L(j\omega) = j\omega L \quad (2.53)$$

gegeben. Aus Glg. (2.53) wird sofort ersichtlich, dass die Zellimpedanz bei niedrigen Frequenzen durch kapazitive Prozesse (Festkörperdiffusion, Lithium-Diffusion im Elektrolyten) bestimmt wird, während induktive Prozesse (Selbstinduktivität von Ableitern und Zuleitungen) das hochfrequente Verhalten der Zellimpedanz dominieren. Im Folgenden wird statt dem physikalischen Bauelement (z.B. Kondensator) auf die Beschreibung der Impedanz durch die implizierte elektrische Eigenschaft des Bauteils (z.B. Kapazität) zurückgegriffen.

RC- und RQ-Glied Das RC-Element bzw. RC-Glied wurde bereits in Abs. 2.3.4 eingeführt und entspricht der parallelen Verschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität (Abb. 2.9 a)). Besonders häufig findet das RC-Element Verwendung in der Modellierung von Grenzflächenreaktionen (beispielsweise an der Partikel-Elektrolyt-Grenzfläche), deren Dynamik vom

Ladungsdurchtritt von Li-Spezies durch die Grenzfläche und die parallel ablaufende Formierung der elektrochemischen Doppelschicht abhängt. Der Ladungsdurchtritt folgt dabei der Butler-Volmer-Kinetik (Glg. (2.18)) und wird durch den Widerstand R beschrieben, während die elektrochemische Doppelschicht über eine ideale Doppelschichtkapazität C abgebildet wird. Die komplexe Impedanz eines RC-Elementes ergibt sich nach (2.53) zu:

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{j\omega RC + 1} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.54)$$

Die Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht hängen stark von der Morphologie (Relief, Rauheit) der Grenzfläche ab. Die Annahme einer idealen Doppelschicht ist für reale, poröse Elektrodenstrukturen nicht gerechtfertigt. Daher wird bei Modellierung poröser Elektroden oftmals auf sogenannte RQ-Elemente zurückgegriffen, die die Nicht-Uniformität der Doppelschicht durch eine frequenzabhängige Kapazität (auch *Konstantphasenelement* genannt) abbilden (Abb. 2.9 b)). Die komplexe Impedanz des RQ-Elementes ergibt sich dieser Randbedingung entsprechend zu

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.55)$$

Der dimensionslose Parameter n unterliegt dabei keiner unmittelbaren physikalischen Bedeutung, sondern stellt vielmehr einen phänomenologischen Beschreibungsansatz für die Nicht-Uniformität der Doppelschicht dar. Für $n = 1$ entspricht die Impedanz des RQ-Elementes dem des RC-Elementes (idealer Halbkreisbogen im Nyquistplot, Abb. 2.10 a)), für Werte kleiner eins ergibt sich eine charakteristische Dämpfung bei gleichbleibendem Polarisationswiderstand. In der Verteilungsfunktion wirkt sich diese Dämpfung durch eine Peakverbreiterung und -abflachung ähnlich der bei Variation des Regularisierungsparameters bei der numerischen Berechnung der DRT beobachtet aus (Abb. 2.10 b)).

Diffusionsmodelle Die Modellierung von Diffusionsprozessen ist durch die Verarmung des Elektrodenfestkörpers und/oder des Elektrolytvolumens durch signifikante Auslenkung aus dem Konzentrationsgleichgewicht bei angelegter äußerer Last motiviert. Prinzipiell existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Impedanzmodelle zur Beschreibung von Diffusion, die sich alle aus der Lösung der Fick'schen Diffusionsgleichungen (in Glgn. (2.14) und (2.15) für Festkörperdiffusion beschrieben) in unterschiedlichen Geometrien (planar, radial) und den zugehörigen Randbedingungen (reflektierende oder absorbierende Grenzschicht) ergeben. Auf eine Herleitung wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet (ausführliche Herleitungen finden sich in [121–125]). Dennoch werden im Folgenden zwei wichtige Vertreter der planaren, eindimensionalen Diffusion mit unterschiedlichen Randbedingungen und den daraus resultierenden Impedanzausdrücken kurz erläutert.

Die Randbedingung für den Eintritt in die Diffusionszone ist für beide Vertreter identisch und

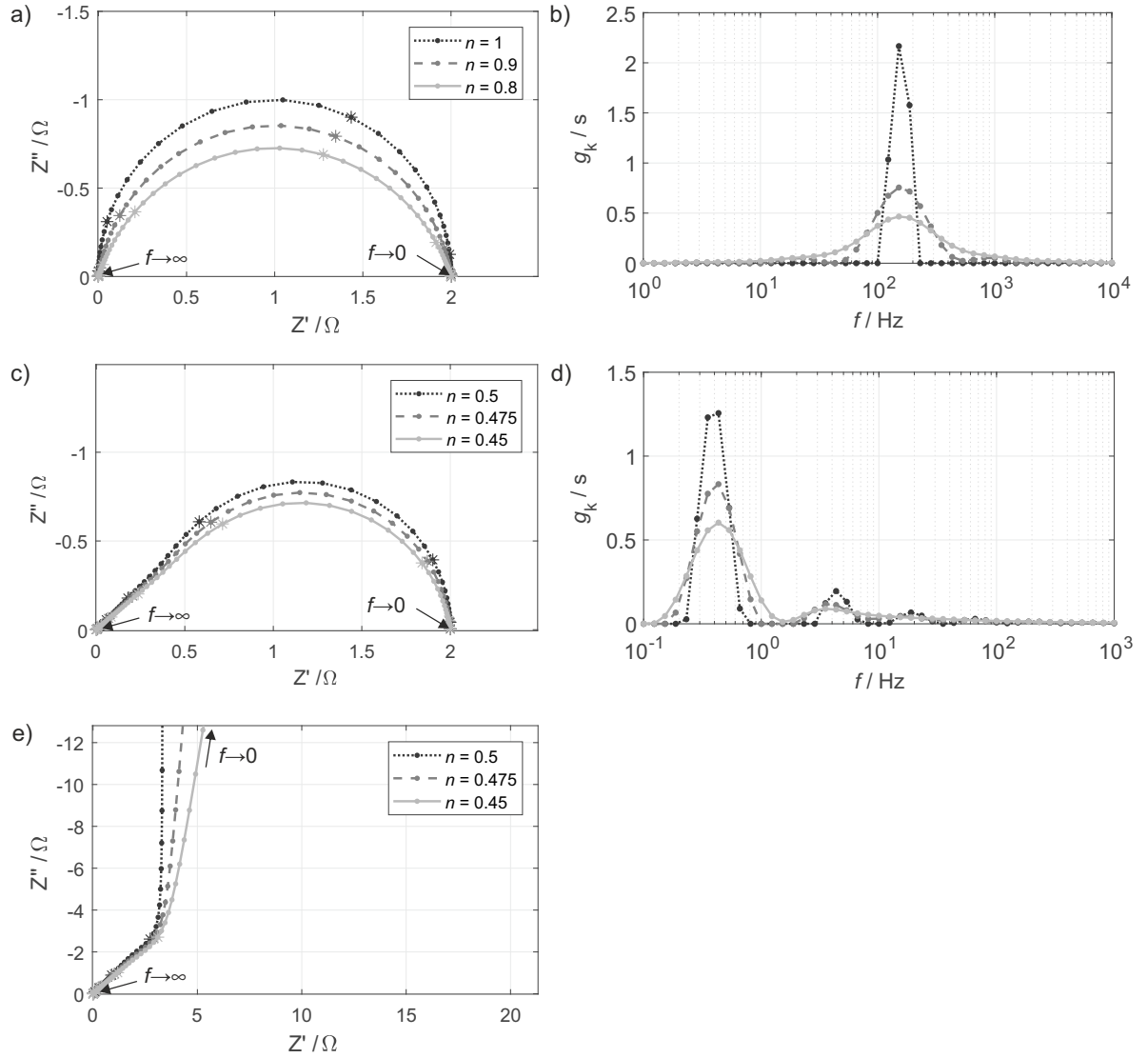


Abbildung 2.10: Nyquistplot und Verteilungsfunktion einiger grundlegender Impedanzmodelle: a) RQ-Element mit $R_{RQ} = 2\Omega$, $\tau_{RQ} = 1\text{ ms}$ und verschiedenen n_{RQ} , b) zugehörige Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-6}$), c) Finite Length Warburg-Element mit $R_{war} = 2\Omega$, $\tau_{war} = 1\text{ s}$ und verschiedenen n_{war} , d) zugehörige Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-6}$), e) Finite Space Warburg-Element mit $R_{war} = 10\Omega$, $\tau_{war} = 1\text{ s}$ und verschiedenen n_{war} .

ergibt sich aus dem Stofffluss durch die Grenzfläche zu (siehe Glg. (2.16)):

$$-D \frac{\partial c(t,x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = j(t,0) . \quad (2.56)$$

Bei der planaren Diffusion mit *absorbierender Randbedingung* ist der Diffusionsvorgang am Ende der Diffusionszone ($x = L_{\text{diff}}$) durch

$$D \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \Big|_{x=L_{\text{diff}}} = \frac{\partial c(t,x)}{\partial t} \Big|_{x=L_{\text{diff}}} = 0 \quad (2.57)$$

beschränkt, d.h. dass sich am Ende der Diffusionszone eine konstante Konzentration einstellt. Die Lösung der Diffusionsgleichungen unter obiger Randbedingung führt auf folgende Übertragungsfunktion, auch bekannt als (verallgemeinertes) *Finite Length Warburg-Element* (Abk.: FLW-Element):

$$Z_{\text{FLW}}(j\omega) = R_{\text{war}} \cdot \frac{\tanh \sqrt{j\omega \cdot L_{\text{diff}}^2/D}}{\sqrt{j\omega \cdot L_{\text{diff}}^2/D}} . \quad (2.58)$$

In der komplexen Ebene verhält sich das FLW-Element bei hohen Frequenzen entsprechend der semi-infiniten Diffusion (45°-Steigung, [126]) und konvergiert für kleine Frequenzen in Richtung des effektiven Diffusionswiderstandes R_{war} (Abb. 2.10 c)). Für Dünnschichtelektroden ist letzterer invers proportional zur Durchtritts- und damit zur Elektrodenoberfläche [102, 121, 124]. Dieser Umstand wird später in der mechanistischen Beschreibung des kinetischen Alterungsverhaltens ausgenutzt. Die Verteilungsfunktion eines FLW-Elementes ist durch eine in Richtung kleiner Frequenzen aufsteigende Peakfolge charakterisiert (Abb. 2.10 d)).

Wird hingegen eine *reflektierende Randbedingung* angenommen, verschwindet der Stofffluss am Rand der Diffusionszone

$$j(t,x) \frac{\partial c(t,x)}{\partial x} \Big|_{x=L_{\text{diff}}} = -D \frac{\partial c(t,x)}{\partial x} \Big|_{x=L_{\text{diff}}} = 0 , \quad (2.59)$$

und die Warburg-Impedanz nimmt folgende Gestalt an (*Finite Space Warburg-Element*, kurz: FSW-Element):

$$Z_{\text{FSW}}(j\omega) = R_{\text{war}} \cdot \frac{\coth \sqrt{j\omega \cdot L_{\text{diff}}^2/D}}{\sqrt{j\omega \cdot L_{\text{diff}}^2/D}} . \quad (2.60)$$

Die komplexe Impedanz des FSW-Elementes konvergiert für kleine Frequenzen gegen die differentielle Kapazität der Zelle bzw. Elektrode [125]. Aufgrund dieses rein kapazitiven Verhaltens bei hinreichend kleinen Frequenzen existiert für das FSW-Element keine geschlossene Be-

schreibung als Verteilungsfunktion. Das Impedanzverhalten des FSW-Elementes kann durch die Serienschaltung eines FLW-Elementes und einer Kapazität angenähert werden [125].

Voigt-Modell der Elektrochemie Das Voigt-Modell der Elektrochemie ist das am stärksten verallgemeinerte Ersatzschaltbild-Modell für Interkalationselektroden und wurde als Messmodell bereits in Abs. 2.3.4 eingeführt.

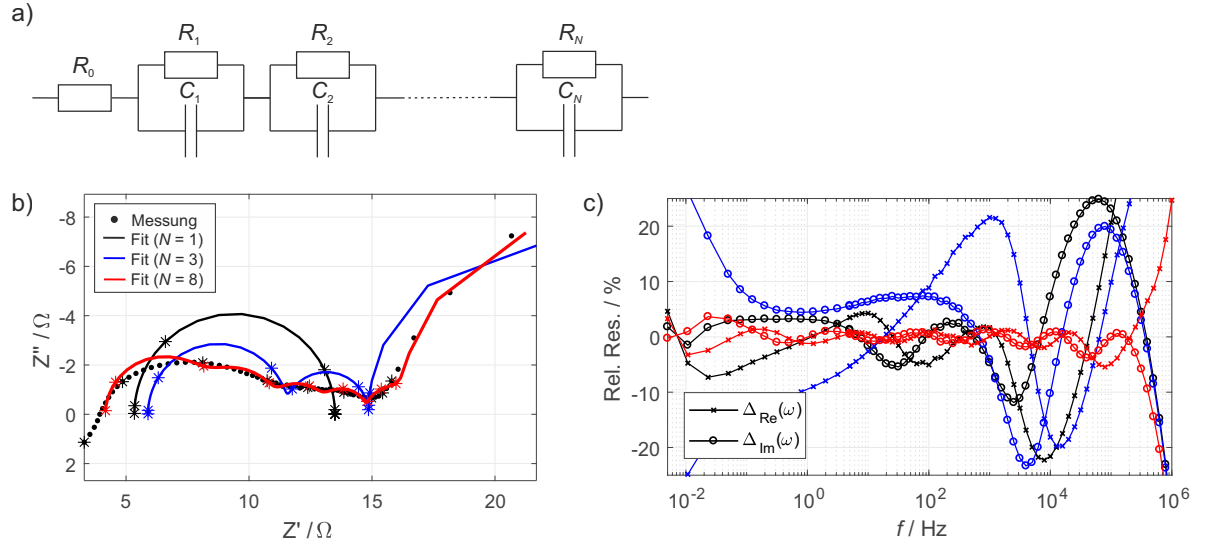


Abbildung 2.11: a) Voigt-Modell der Elektrochemie, b) Numerischer Fit des Voigt-Modells an eine gemessene Dispersion unter Variation von N , c) Relative Residuen des Real- und Imaginärteils.

Es besteht aus einer Serienschaltung von N RC-Gliedern und einem ohmschen Widerstand R_0 [104], wobei jedes RC-Glied einen elektrochemischen Verlustprozess mit Zeitkonstante τ_k oder den Anteil an einem verteilten Prozess beschreibt (Abb. 2.11 a)). In der Literatur wurde das Modell bereits vielfach zur Modellierung der verschiedensten elektrochemischen Systeme eingesetzt (für Graphitelektroden z.B. in [26, 127]), ohne dass ein Beweis für die Allgemeingültigkeit des Modells zur Beschreibung beliebiger elektrochemischer Verlustprozesse erbracht worden wäre. Dieser wurde erst in einer relativ jungen Veröffentlichung [128] geführt. Die physikalisch motivierte Approximation verschiedener nicht-fraktionaler Impedanzmodelle (z.B. der Warburg-Elemente aus vorherigem Abs. 2.4.2.1) durch ein Voigt-Äquivalent wurde erst jüngst in einer Dissertation des Instituts für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (RWTH Aachen) aufgezeigt [129]. In Abb. 2.11 b) ist der Einfluss der Anzahl von RC-Gliedern auf den Fit an ein gemessenes Impedanzspektrum gezeigt. Offensichtlich begünstigt ein großer Wert für N die Güte des Fits (siehe auch Plot der relativen Residuen, Abb. 2.11 c)). Allerdings wird dadurch die Zuordnung der einzelnen RC-Glieder zu den jeweiligen Verlustanteilen erschwert. Außerdem besteht die Gefahr der Überbestimmtheit des Modells in Bezug auf die Parameterschätzung (engl. *Over-Fitting*). Dabei werden Messfehler im Spektrum irrtümlich als Verlustprozess gekennzeichnet [106]. Daher ist eine sorgfältige Analyse der Messdatenqua-

lität (z.B. über den linearen Kramers-Kronig-Validitätstest, Abs. 2.3.3) Voraussetzung für die optimale Wahl der Modellordnung.

2.4.2.2 Leitermodelle

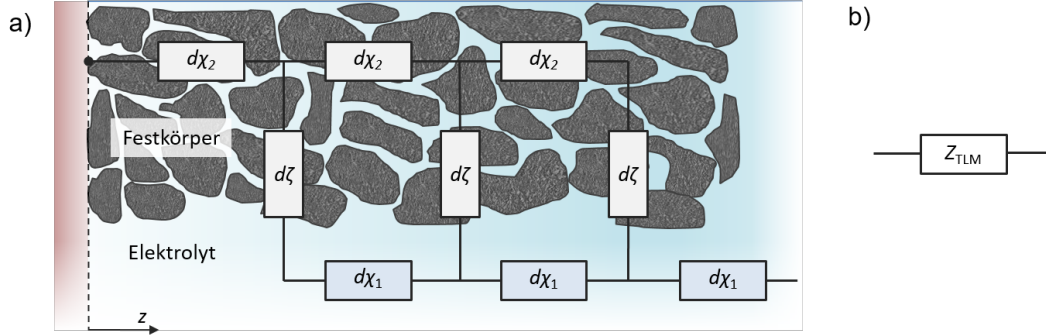


Abbildung 2.12: Eindimensionales Leitermodell zur Beschreibung der räumlich verteilten Interkalation bzw. Deinterkalation in/aus eine(r) poröse(n) Graphitelektrode in z-Richtung, b) Zugehöriges Ersatzschaltbild-Element.

Leitermodelle (engl.: *Transmission Line Model*, TLM) sind aus der Porösen-Elektroden-Theorie [117, 118] abgeleitete Ersatzschaltbildmodelle zur Beschreibung der Interkalation von ionischen Spezies in eine poröse Elektrodenstruktur. Erstmals von [130] und kurze Zeit später von [131] vorgestellt, bilden TL-Modelle die Interkalationsreaktion über ein in die Tiefe der Elektrode verteiltes Reaktionsvolumen ab, das über die Transportpfade χ_1 bzw. χ_2 mit ionischen Spezies aus dem Elektrolytvolumen bzw. Elektronen aus dem Ableiter gespeist wird (Abb. 2.12). Die eigentliche Interkalationsreaktion findet in den Interkalationspfaden ζ statt. TL-Modelle wurden in der Literatur bereits zahlreich in der Modellbildung von z.B. Graphit-[132–136] oder Lithiumcobaltoxidelektroden [137] eingesetzt. Ein neueres Review zu den theoretischen Hintergründen und der Anwendung von TL-Modellen findet sich in [138]. Die Spannungsverluste im ionischen und elektrischen Pfad sind durch die Durchtrittsfläche A und die spezifische ionische bzw. elektrische Leitfähigkeit σ_{ion/e^-} bestimmt:

$$\chi_{1/2} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}/e^-} A} \quad (\text{Einheit: } \Omega\text{cm}^{-1}) \quad (2.61)$$

Im einfachsten Fall entspricht die Durchtrittsfläche genau der Elektrodenfläche A_{el} . Der ionische bzw. elektrische Widerstand eines Dickeninkrementes $l_i = l_{\text{el}}/N_{\text{seg}}$ in z-Richtung ergibt sich mit Glg. (2.61) zu

$$d\chi_{1/2} = \chi_{1/2} \cdot l_i = \chi_{1/2} \cdot \frac{l_{\text{el}}}{N_{\text{seg}}} \quad (\text{Einheit: } \Omega) \quad (2.62)$$

wobei l_{el} die Gesamtelektroden Dicke und N_{seg} die Anzahl der Leitersegmente angibt. Im Fall

von porösen Elektroden mit signifikantem Porenvolumenanteil (ausgedrückt durch einen einheitenlosen, effektiven Porositätsfaktor ϵ_{eff}) oder Verwundenheit des Porenvolumens (ausgedrückt durch einen einheitenlosen, effektiven Tortuositätsfaktor $\tau_{\text{por,eff}}$) vergrößert sich die effektive Länge des ionischen bzw. elektrischen Pfades in den Poren um das Verhältnis

$$N_M = \frac{\tau_{\text{por,eff}}}{\epsilon_{\text{eff}}} . \quad (2.63)$$

N_M wird auch MacNullin-Zahl genannt [42]. Der um den den Einfluss der Sekundärstruktur korrigierte, effektive ionische Widerstand ergibt sich zu:

$$d\chi_{1/2} = \chi_{1/2} \cdot l_i \cdot N_M = \chi_{1/2} \cdot \frac{l_{\text{el}}}{N_{\text{seg}}} \cdot N_M . \quad (\text{Einheit: } \Omega) \quad (2.64)$$

Der Interkalationspfad beinhaltet die Verluste aller Grenzflächenreaktionen (Migration durch Deckschichten, Ladungsdurchtritt) und Diffusionsprozesse im Festkörper und ist durch

$$\zeta = \frac{1}{Z_p \cdot l_{\text{el}}} \quad (\text{Einheit: } \text{Scm}^{-1}) \quad (2.65)$$

gegeben [139] (S. 33 ff.). Dabei entspricht Z_p der Impedanz des Interkalationspfades in Ohm. Die Gesamtimpedanz des Leitermodells ergibt sich mit Glgn. (2.61) und (2.65) und einem Koeffizienten α

$$\alpha = \sqrt{(\chi_1 + \chi_2) \zeta} \quad (2.66)$$

zu

$$Z_{\text{TLM},2\text{-Pfad}}(\omega) = \frac{l_{\text{el}} \chi_1 \chi_2 \left(1 + \frac{2 + \cosh(l_{\text{el}} \alpha) (\chi_1 / \chi_2 + \chi_2 / \chi_1)}{l_{\text{el}} \alpha \sinh(l_{\text{el}} \alpha)} \right)}{\chi_1 + \chi_2} . \quad (\text{Einheit: } \Omega) \quad (2.67)$$

Überwiegt der Widerstandsbelag des ionischen Pfades (χ_2) den des elektrischen Pfades (χ_1)

$$\chi_2 \gg \chi_1 ,$$

ist der elektrische Pfad gegenüber Masse kurzgeschlossen und der Impedanzausdruck vereinfacht sich zu

$$Z_{\text{TLM},1\text{-Pfad}}(\omega) = \frac{\chi_2}{\alpha} \coth(l_{\text{el}} \alpha) . \quad (\text{Einheit: } \Omega) \quad (2.68)$$

Glg. (2.68) beschreibt also die Impedanz eines 1-Pfad-Leitermodells.

Parameteridentifikation Die spezifische ionische Leitfähigkeit des (organischen) Elektrolyten (σ_{ion}) lässt sich über Impedanzmessungen in symmetrischen Lithium-Lithium-Zellen abschätzen (Anhang A.3). Schwieriger gestaltet sich die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials (σ_{e-}), da eine Abtrennung des Aktivmaterials vom Stromableiter unter Erhaltung der Sekundärstruktur nahezu unmöglich ist. Eine FEM-Modell basierte Methode zur Schätzung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und Kontaktwiderstand von porösen Elektroden wurde in [140] vorgestellt.

Die Mikrostrukturparameter (ϵ_{eff} , $\tau_{\text{por,eff}}$) typischer kommerzieller Batterieelektroden lassen sich z.B. durch Porosimetrie [141], Mikrostrukturekonstruktionen über FIB/SEM- (Abk. für: *Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscopy*) [142–144] oder Röntgentomographie [145–147] gewinnen. In [3] (S. 107 ff.) finden sich die Mikrostrukturparameter für eine Sony Graphit/Lithiumeisenphosphat 18650 Hochleistungszelle (Zelle 1) sowie eine Sanyo Graphit/Lithiumcobaltoxid 18650 Hochenergiezelle (Zelle 2). Der Vergleich der MacNullin-Zahlen der Graphitelektroden dieser beiden Zellen ($N_{\text{M}}|_{\text{Zelle 1}} = 7,73$, $N_{\text{M}}|_{\text{Zelle 2}} = 61,43$) ist ein Hinweis darauf, dass die durch die Zellauslegung implizit vorgegebene Elektroden-Sekundärstruktur von entscheidender Bedeutung für die Verluste durch Ionentransport in den Elektrodenporen ist und in einschlägigen Modellen zwingend Berücksichtigung finden sollte.

2.4.2.3 Modellierung basierend auf Halbzellpotentialen

Klassische (impedanzbasierte) Zellmodelle beruhen auf der Modellierung des Klemmenverhaltens über die Summe der Vollzell-Leerlaufspannung und der dynamischen Verluste durch die Vollzellimpedanz (Abb. 2.13 a)). In Abs. 2.3.1 wurde bereits erörtert, dass sich das Leerlaufspannungsverhalten von Batteriezellen durch die Superposition der Halbzell-Ruhepotentiale beschreiben lässt. Wie im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt wird, lassen sich die dynamischen Verluste (ausgedrückt durch die Zellimpedanz) ebenfalls auf eine solche Superposition zurückführen (Abs. 4.3.1). Demnach ist es bei geeigneter Parametrierung möglich, das Klemmenverhalten der Vollzelle aus der Überlagerung eines kathodischen und eines anodischen Teilmodells vorherzusagen, wobei jedes Teilmodell die dynamischen Potentiale der jeweiligen Halbzelle gegenüber einem gemeinsamen Referenzpotential beschreibt (Abb. 2.13 b)). Dieser auch als *virtuelle Referenzelektrode* bezeichnete Ansatz wird in Abs. 5.3.1 bei der Entwicklung eines diskreten elektrochemischen Modells basierend auf Halbzellpotentialen verwendet. In Lithium-basierten Zellchemien bietet sich das Normalpotential von Lithium ($-3,04\text{ V}$ gegenüber einer Standard-Wasserstoffelektrode, engl. Abk.: SHE) als Referenzpotential an. Die dynamischen Verluste der jeweiligen Halbzelle können dabei z.B. über den Leitermodellansatz in Abs. 2.4.2.2 abgebildet werden.

Die Modellierung der Klemmenspannung über die Superposition der Halbzellpotentialen besitzt einen deutlichen Mehrwert gegenüber klassischen Zellmodellen (siehe oben), da damit unmittelbar auf halbzellassoziierte Alterungsprozesse wie die Lithium-Metallabscheidung geschlossen werden kann: Bei Kenntnis des dynamischen Anodenpotentials kann das Plating-

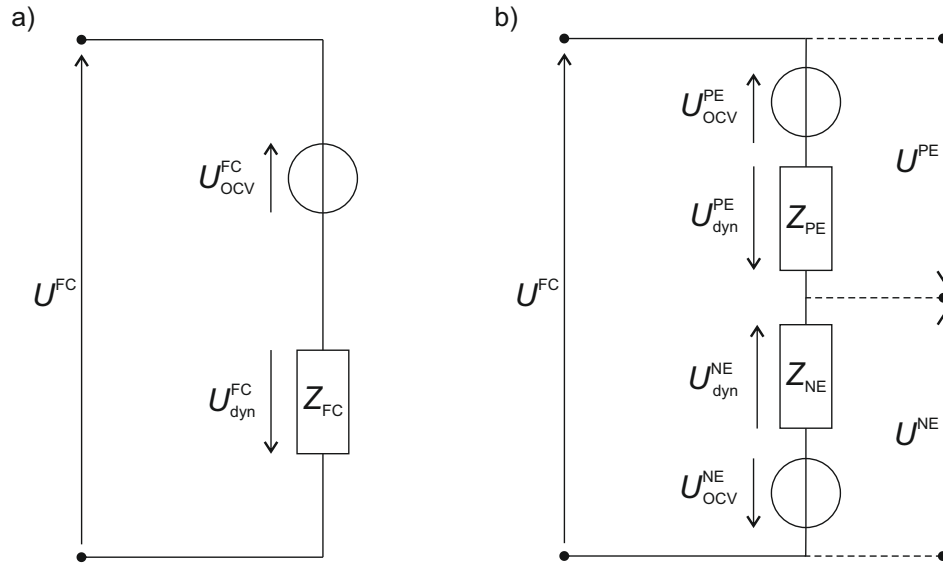


Abbildung 2.13: a) Modellierung der Vollzellspannung U^{FC} über die Superposition von Vollzell-Leerlaufspannung $U^{\text{FC}}_{\text{OCV}}$ und dynamischen Spannungsverlusten $U^{\text{FC}}_{\text{dyn}}$, b) Modellierung von U^{FC} durch Überlagerung der Halbzellpotentiale U^{PE} und U^{NE} . Letztere berechnen sich aus der Summe der jeweiligen Halbzell-Ruhepotentiale ($U^{\text{PE}}_{\text{OCV}}$ bzw. $U^{\text{NE}}_{\text{OCV}}$) und der dynamischen Verluste ($U^{\text{PE}}_{\text{dyn}}$ bzw. $U^{\text{NE}}_{\text{dyn}}$).

Kriterium (Glg. (2.24), Abs. 2.2.2.1) abhängig von den Betriebsbedingungen (Stromstärke, Umgebungstemperatur) als Indikator für das Auftreten von Metallabscheidung und als Regelgröße für die dynamische Anpassung der Betriebsbedingungen zur Vermeidung von Lithium-Metallabscheidung herangezogen werden [148] (S. 90 ff.). In dieser Arbeit wird ein neuartiger, physikalisch motivierter Ansatz zur Beschreibung der Metallabscheidungskinetik auf Halbzellebene vorgestellt und für Quantifizierung des zu erwartenden Kapazitätsverlustes auf Vollzellebene eingesetzt (Abs. 5.3.2).

3 Experimentelle Identifikation auf Elektrodenebene

Wie im vorherigen Abschnitt bereits motiviert, werden in dieser Arbeit Methoden und Modelle zur Beschreibung des elektrochemischen (Alterungs-)Verhaltens von kommerziellen Zellen basierend auf Halbzellpotentialen entwickelt. Da es sich bei kommerziellen Zellen um Zweielektrodensysteme handelt, lassen sich die für die Modellbildung der Halbzellen erforderlichen Transport- bzw. Strukturparameter nur unzureichend oder gar nicht auf Zellebene identifizieren. Daher werden in diesem Kapitel Methoden zur Identifizierung elektrochemischer und thermischer Kenngrößen auf Elektrodenebene vorgestellt und entwickelt. Dazu muss die kommerzielle Zelle zunächst geeignet rückgebaut und die extrahierten Elektroden für den Einsatz in Experimentalzellen vorbereitet werden (Abs. 3.1). Die Untersuchung in Dreielektrodengehäusen setzt ein zuverlässiges Zellsetup samt Referenzelektrode voraus. Die dafür erforderlichen Eigenentwicklungen und das Testsetup werden in Abs. 3.2 behandelt. Die eigentliche Untersuchung umfasst neben der Bestimmung der Ruhepotentiale beider Halbzellen die Identifikation der Polarisationsbeiträge im dynamischen Betrieb anhand der Halbzellimpedanzen sowie die Bestimmung der reversiblen Wärmequellen (Abs. 3.3 und 3.4). Die Halbzell-Ruhepotentiale und -impedanzen stellen die Datenbasis für die Parametrierung von Leerlaufkennlinien- und Impedanzmodellen dar, die in Kapiteln 4 und 5 durch geeignete Skalierung zurück auf die Zellebene übertragen werden. Die in diesem Kapitel behandelten Arbeitsschritte sind nochmals in Abb. 3.1 verdeutlicht.

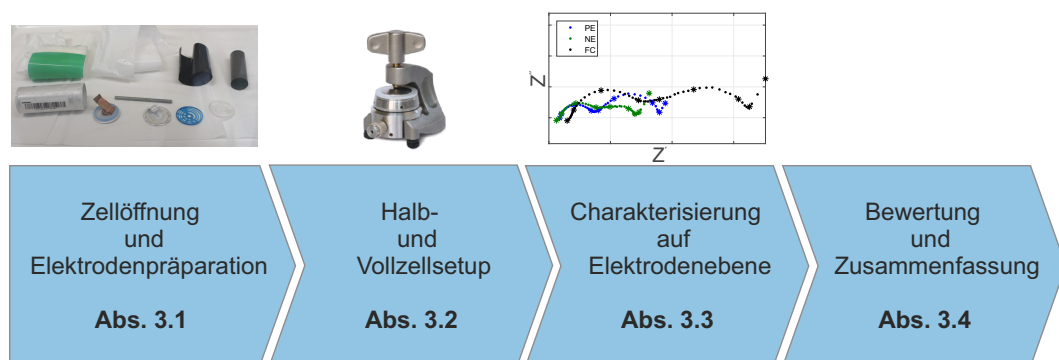


Abbildung 3.1: Übersicht der Arbeitsschritte zur Charakterisierung und Identifikation auf Elektrodenebene in Kapitel 3.

3.1 Zellöffnung und Elektrodenpräparation

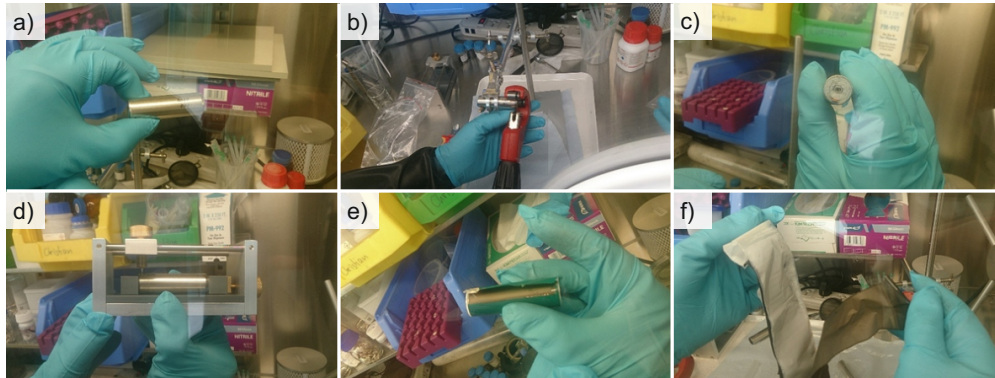


Abbildung 3.2: Zellöffnungsroutine für 18650 Zellen: a) Zelle vor Öffnung (Plastikteile entfernt), b) Abtrennen von Zelldeckel und -boden, c) Draufsicht nach Abtrennen der Stromtabs, d) Längsschnitt durch Zelle, e) Zellwickel nach Entfernen der Isolationsfolie, f) Entrollen des Wickels.

Da in dieser Arbeit Rundzellen vom Typ 18650 (Details zu den untersuchten Zellen in Anhang A.1) untersucht werden, besteht die erste Herausforderung des Rückbauansatzes in der Öffnung der Stahl- bzw. Aluminiumhülle der Zelle und der schonenden Extraktion der Elektrodenfolien für die nachfolgenden Präparationsschritte. Folgende Aspekte sind bei der Zellöffnung bzw. Elektrodenextraktion zu beachten:

- (i) *Minimierung der gespeicherten Energie:* Um das Sicherheitsrisiko aufgrund der in der Zelle elektrochemisch gebundenen Energie während der Zellöffnung möglichst gering zu halten, müssen alle Zellen vor Zellöffnung zunächst kontrolliert entladen werden. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit über ein Konstantstrom-Konstantspannung-Protokoll (engl.: *Constant Current / Constant Voltage*, CCCV) bis zur nominellen Entladeschlussspannung (2,0 V bei Zelle A, 2,75 V bei Zelle B). Dadurch bleibt die Zellbalancierung der ursprünglichen Zelle bei Entladeschluss erhalten und es treten keine unerwünschten Degradationseffekte durch Tiefentladung der Graphitelektrode über das nominelle Kapazitätsfenster hinaus auf.
- (ii) *Vermeidung von Kurzschlüssen:* Da internen wie externen Kurzschlüssen die Gefahr des thermischen Durchgehens der Zelle anhaftet, gilt es diese sowohl bei Zellöffnung als auch in der Elektrodenextraktion unter allen Umständen zu vermeiden. Dies setzt voraus, dass die für die Zellöffnung erforderlichen Schnitte ausschließlich an Stellen erfolgen, an denen das Schneidwerkzeug nicht in Berührung mit den Aktivmaterialien und Ableiterfolien kommt bzw. eine mechanische Penetration dieser ausgeschlossen ist. Dazu empfiehlt es sich, den inneren Aufbau des zu öffnenden Zelltyps vor Öffnung durch bildgebende Verfahren wie μ -CT [149] (S. 125 ff.) oder Lichtmikroskopieschnitte an Musterzellen (Abs. 4.3.1) zu studieren.

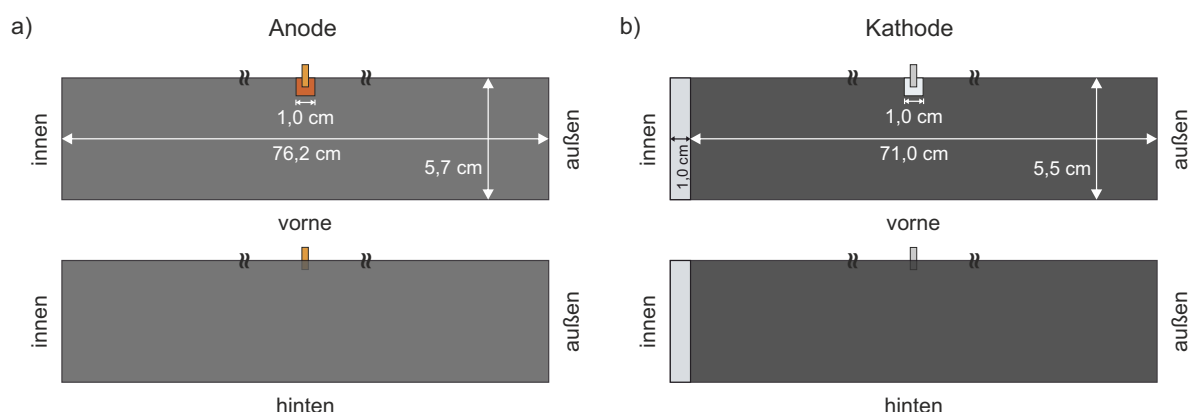


Abbildung 3.3: Elektrodendesign von Zelle A (LiFePO₄/C₆ Zellchemie): Die anodenseitige Ableiterfolie (Teilabbildung a)) ist vollständig mit Aktivmaterial beschichtet, wohingegen bei der Kathode (Teilabbildung b)) ein ca. 1 cm breiter Streifen am inneren Ende der Ableiterbahn ausgespart ist. Die Tabs sind mittig auf der jeweiligen Ableiterfolie ausgeführt. Die Beschichtung der Anodenfolie ist gegenüber der der Kathode am oberen und unteren Rand um je 1 mm überdimensioniert, um Metallabscheidung an den Ableiterrändern zu vermeiden.

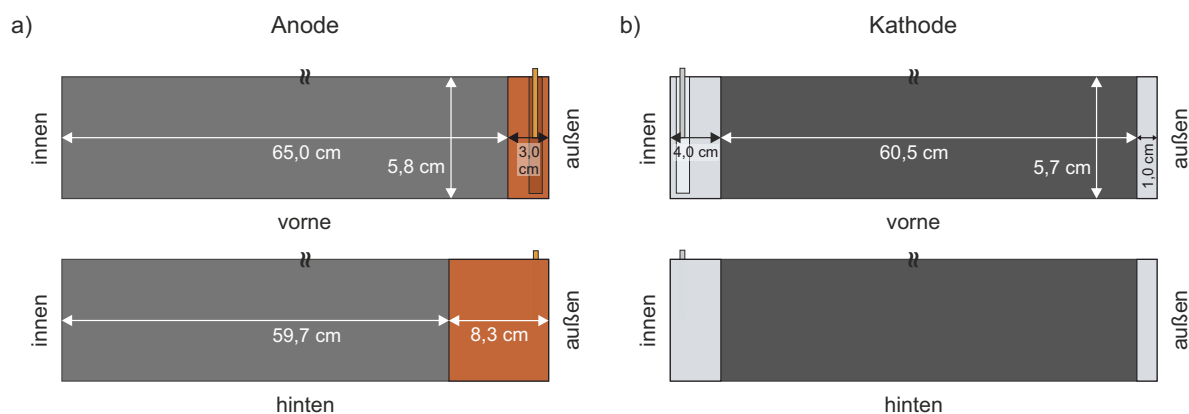


Abbildung 3.4: Elektrodendesign von Zelle B (NMC-Blend/C₆ Zellchemie): Die Beschichtung der anodenseitigen Ableiterfolie (Teilabbildung a)) ist im Überhangbereich in der äußersten Zellwicklung ausgespart. Auf der kathodenseitigen Ableiterfolie existieren beidseitig unbeschichtete Teilbereiche unterschiedlicher Größe (Teilabbildung b)). Die Tabs sind auf den ausgesparten Stellen über die ganze Höhe der Elektrodenbahn ausgeführt und befinden sich an den jeweiligen, längsseitigen Enden der Ableiterfolie (Kathode: innen bzw. in der Zellmitte, Anode: außen, bzw. nahe am Zellbecher).

Insbesondere bezogen auf letzteren Punkt stellt die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zellöffnungsroutine eine Weiterentwicklung gegenüber den bis dato veröffentlichten Verfahren dar [23] (S. 176 ff.), da der erforderliche Längsschnitt durch die Zelle in einer eigens entwickelten Schneidstahlbank erfolgt. Außerdem wird die Zelle in allen Arbeitsschritten durch Verspannen auf Stativträgern gegen Verrutschen gesichert, sodass die erforderlichen Schnitte kontrolliert erfolgen können. Die Zellöffnungsroutine umfasst im Einzelnen:

- (1) Entfernen aller äußeren Kunststoffteile (Zellhülle, Pufferring) (Abb. 3.2 a))
- (2) Entfernen des Zelldeckels bzw. -bodens mithilfe eines manuellen Rohrschneiders (Abb. 3.2 b))
- (3) Abtrennen der Stromtabs durch Schneidzange
- (4) Längsschnitt durch Zellgehäuse in Schneidstahlbank (Abb. 3.2 d))
- (5) Entnahme des Zellwickels
- (6) Entfernen des Centerpins und der Isolierfolie (Abb. 3.2 e))
- (7) Entrollen des Wickels, Separation von Kathoden- und Anodenbahn (Abb. 3.2 f))

Wie Abbn. 3.3 und 3.4 zu entnehmen ist, unterscheiden sich das Design und die Maße der extrahierten Elektrodenbahnen in kommerziellen Zellen unterschiedlicher Auslegung mitunter deutlich. Während die Ableiterfolien von Zelle A eine nahezu vollständige Bedeckung mit Aktivmaterial aufweisen, sind bei Zelle B deutliche Aussparungen auf der Rückseite der Kupferfolie zu erkennen. Diese sind durch die äußerste Wicklung bedingt, in der dem anodenseitigen Ableiter kein kathodenseitiges Äquivalent gegenüberliegt. Demnach ist die Beschichtung der Ableiterfolie mit Aktivmaterial in diesen Überhangbereichen nicht nur aus Kosten- und Platzgründen unrentabel, sondern führt potentiell auch zu unerwünschten (reversiblen) Lithiumverlusten durch Diffusion von Lithiumspezies [150]. Von den unterschiedlichen Maßen der Ableiter abgesehen unterscheiden sich die Elektrodenauslegungen außerdem in der Positionierung der Ableitertabs. Wie in zahlreichen Veröffentlichungen bereits gezeigt, hat die Anzahl und Positionierung der Tabs entscheidenden Einfluss auf sowohl das Impedanzverhalten [151] als auch das dynamische Spannungsverhalten der Zelle unter Last [152–154]. Die geht auch aus dem später in dieser Arbeit vorgestellten makroskopischen Zellmodell hervor, auf Basis dessen die Impedanzcharakteristik der untersuchten kommerziellen Zellen mit den entsprechenden Halbzellimpedanzen als Eingangsdaten rekonstruiert wird (Abs. 4.3.1).

Die elektrochemische Charakterisierung der aus den geöffneten kommerziellen Zellen entnommenen Elektroden setzt eine geeignete Präparation voraus. Zum einen sind die Ableiter von zylindrischen Zellen fast ausnahmslos doppelseitig beschichtet, sodass die Aktivmasse in einem ersten Schritt einseitig vom Ableiter abgelöst werden muss. Andererseits müssen die Elektroden in einem zweiten Schritt auf die Zielgröße im verwendeten Experimentalzellgehäuse angepasst werden (in dieser Arbeit eine Rundgeometrie mit $D = 18\text{ mm}$).

In Bezug auf die Delamination des Aktivmaterials wurde bereits in [23] (S. 134 ff.) herausgestellt, dass die ideale Ablösemethode sehr stark von der Chemie des Bindermaterials bzw. von der Prozessierung der Elektrode in der Zellfertigung abhängt. Grob kann zwischen zwei verschiedenen Prozessierungen und deren Implikationen auf die Ablösemethode unterschieden werden.

- (1) *Lösungsmittelbasierte Prozessierung*: Handelt es sich um eine Elektrodenprozessierung basierend auf organischen Lösungsmitteln, stellt das Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) die ideale Wahl für die Ablösung des Aktivmaterials dar, da NMP die meisten der verwendeten Binderkompositionen (oftmals basierend auf Polyvinylidenfluorid, kurz PVDF) zu lösen vermag. Die Präparation findet in diesem Fall unter Schutzgasatmosphäre statt.
- (2) *Wässrige Prozessierung*: Falls die Aktivmaterialien aus einer wässrigen Lösung auf den Ableiter prozessiert worden sind, bietet sich selbsterklärend Wasser als Lösemittel für die typischerweise Carboxymethylcellulose (CMC) basierten Bindermischung an. Die Ablösung des Aktivmaterials muss in diesem Fall außerhalb der Glovebox erfolgen. Dadurch kann eine chemische Veränderung der Elektrode durch Kontakt mit der Umgebungsluft nicht gänzlich ausgeschlossen werden [155]. Außerdem ist ein zusätzlicher Ausheisschritt erforderlich, um die Elektrode nach der Ablösung des Aktivmaterials zurück in die Glovebox zu transferieren.

Demnach kann durch Ausschlussverfahren auch ohne genaue Kenntnis auf die Prozessierung geschlossen werden, falls sich ein Aktivmaterial z.B. sehr gut in Wasser, jedoch kaum in NMP löst. In Tabelle 3.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden in Bezug auf ihre Prozessierung kategorisiert.

Zelle	Zelle A		Zelle B	
Elektrode	Kathode	Anode	Kathode	Anode
Prozessierung	organisch	organisch	organisch	wässrig

Tabelle 3.1: Prozessierung der Einzelelektroden der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 18650 Zellen.

Die eigentliche Präparation beruht auf wiederholtem Auftragen des entsprechenden Lösungsmittels aus einer Pipette auf eine Seite der Elektrodenbahn und nachfolgendem Abtragen des gelösten Aktivmaterials mithilfe von Wattestäbchen oder fusselfreien Wischtüchern. Um ein Wandern des Lösungsmittels auf die gegenüberliegende Seite der Elektrodenbahn und eine damit einhergehende Beeinträchtigung der Nutzseite des Coatings zu unterbinden, erfolgt die Präparation in einem eigens dafür entwickelten Präparationsrahmen. Zudem wird das Lösungsmittel nur sparsam und in der Mitte der Elektrodenbahn aufgetragen, sodass chemische oder mechanische Schäden des Aktivmaterials ausgeschlossen werden können. Das Ausstanzen der Elektrodenplättchen aus den wie oben beschrieben präparierten Elektroden

erfolgt mittels eines geschärften Locheisens. Um Materialrückstände des Stanzprozesses von den ausgestanzten Elektroden zu separieren, werden die Elektrodenplättchen abschließend in Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen und bei 120 °C für 6 h im Vakuumofen getrocknet. Durch Messung an den präparierten Elektroden lassen sich schlussendlich die Ableiter- (d_{CC}^*) und Beschichtungsdicken (d_{AM}^*) der jeweiligen Elektroden aus Zellformat A und B bestimmen. Die Messung kann z.B. mittels digitaler Mikrometerschraube erfolgen. Ein Vergleich mit den ermittelten Werten an mehreren Messpositionen entlang der unpräparierten Elektrodenbahnen ermöglicht darüber hinaus eine statistische Aussage über die jeweiligen Mächtigkeiten. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.2 zusammengetragen.

Zelle	Zelle A		Zelle B	
Elektrode	Kathode	Anode	Kathode	Anode
$d_{AM}^* / \mu\text{m}$	63 ± 2	46 ± 3	78 ± 4	77 ± 3
$d_{CC}^* / \mu\text{m}$	9 ± 2	10 ± 1	11 ± 1	9 ± 2

Tabelle 3.2: Ableiter- und Beschichtungsdicken der Einzelelektroden der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 18650 Zellen.

3.2 Zell- und Messsetup

In Abs. 3.1 wurde aufgezeigt, wie Elektrodenmaterial aus kommerziellen Zellen so entnommen und aufbereitet werden kann, dass es den Anforderungen einer präzisen, reproduzierbaren Materialcharakterisierung auf Elektrodenoberfläche genügt. In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Methoden der Materialcharakterisierung und der Identifikation der dominanten Polarisationsverluste näher beleuchtet werden.

3.2.1 Halb- und Vollzellaufbau

Sowohl die elektrochemische als auch die thermische Charakterisierung von Batteriematerialien auf Elektrodenoberfläche erfordern ein zuverlässiges Zellsetup, in dem alle gewünschten elektrochemischen wie thermischen Größen identifiziert werden können. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der einfachen Handhabbarkeit des Elektrodengehäuses (z.B. in Bezug auf den Assemblierungsvorgang), dessen Dichtigkeit gegenüber der umgebenden Atmosphäre sowie der Flexibilität bezüglich der zu verbauenden Zellgeometrie (mit/ohne Referenzelektrode, unterschiedliche Zellstapeldicken, etc.). Das kommerziell erhältliche Experimentalzellgehäuse *ECC-PAT-Core* von EL-Cell® erfüllt diese Voraussetzungen, da es mit einem fortschrittlichen Mechanismus zur Installation ring- oder netzförmiger Referenzelektroden ausgestattet ist (Abb. 3.5 a)). Im Gegensatz zum Vorgänger *ECC-Ref* wird die Referenzelektrode im PAT-System in einer Isolierhülse eingespannt, sodass sie stets eine reproduzierbare Lage und Abstand gegenüber der Gegen- bzw. Arbeitselektrode besitzt. Insbesondere mit Blick auf

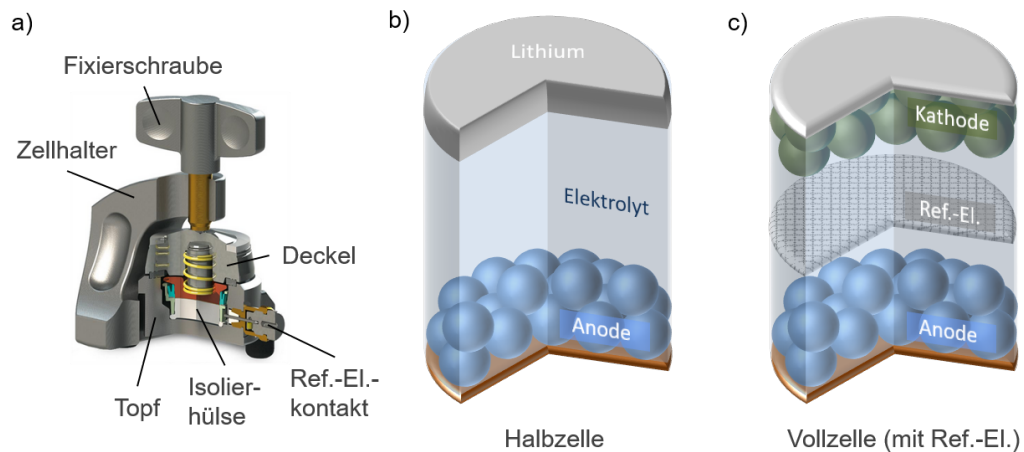


Abbildung 3.5: Experimentalkellgehäuse und Zellsetups: a) EL-Cell® ECC-PAT-Core Gehäuse [156], b) Halbzellsetup: Im Zellstapel des Halbzellsetups stehen sich eine metallische Lithium-Gegenelektrode und die zu untersuchende Arbeitselektrode gegenüber (hier: Anode). c) Vollzellsetup: Im Vollzellsetup wird für Kathode wie Anode die jeweilige, aus der kommerziellen Zelle entnommene Elektrode (bspw. LiFePO_4 für die Kathode, C_6 für die Anode) eingesetzt. Das Halbzellpotentiale können über eine Referenzelektrode (Abk.: Ref.-El.; hier als Edelnetz ausgeführt) separiert werden.

die elektrochemische Untersuchung der verbauten Elektroden mittels Impedanzspektroskopie (Abs. 3.3.2) spielt die Positionierung der Elektroden, insbesondere die der Referenzelektrode, eine entscheidende Rolle für die Qualität der gemessenen Impedanzspektren [157–163]. Darüber hinaus stellt die Geometrie der Referenzelektrode einen bedeutenden Einflussfaktor für die Zuverlässigkeit der Impedanzmessung dar. In [163] und [164] wurde herausgestellt, dass besonders netzförmige Geometrien zu einer homogenen Modulation des elektrochemischen Potentials an der Referenzelektrode bei Anregung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode führen und sich damit für die Impedanzuntersuchung eignen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Zellsetups sind in Abbn. 3.5 b) und c) dargestellt. Falls nicht anderweitig genannt, ist beiden Setups die Verwendung von LP30 Elektrolyt von Ube Industries (1 M LiPF_6 in EC:DMC 1:1) gemein. Das Halbzellsetup (Abb. 3.5 b)) besteht aus der gegenüberliegenden Anordnung der zu untersuchenden Arbeitselektrode und einer metallischen Lithium-Gegenelektrode (Rockwood Lithium, $d = 380 \mu\text{m}$). Arbeits- und Gegenelektrode werden wahlweise über zwei Whatman®GF/A ($d_{\text{sep}} = 220 \mu\text{m}$) oder einen Whatman®GF/D ($d_{\text{sep}} = 675 \mu\text{m}$) Glasfaserseparator räumlich voneinander getrennt. Da in diesem Setup keine Referenzelektrode vorgesehen ist, können kathodische und anodische Polarisierung nicht separiert werden. Dafür besitzt die Lithiumelektrode ein konstantes, reproduzierbares elektrochemisches Potential gegenüber Li/Li^+ . Aus diesem Grund bietet sich dieses Setup insbesondere zur Bestimmung der elektrochemischen Ruhepotentiale (Abs. 3.3.1) und der entropiebedingten Änderung letzterer an (Abs. 3.4). Dem gegenüber steht das Vollzellsetup (Abb. 3.5 c)), in dem die Elektrodenkonfiguration der kommerziellen Zelle direkt nachempfunden ist. Im

Gegensatz zum Halbzellsetup kommt in diesem Setup eine Referenzelektrode zur Separation der Halbzellpotentiale zum Einsatz, die mittig im Zellstapel platziert ist. Zur räumlichen Trennung von Arbeits- und Referenzelektrode bzw. Gegen- und Referenzelektrode werden jeweils zwei Whatman®GF/A Separatoren eingesetzt. Demnach verdoppelt sich im Vollzellsetup auch die Menge des verwendeten Elektrolyts entsprechend der Anzahl der verwendeten Separatoren. Im Vollzellsetup kommen je nach Anwendungsgebiet zwei unterschiedliche Arten von Referenzelektroden zum Einsatz.

Lithiumring-Referenzelektrode Die von EL-Cell®optional erhältliche Referenzelektrode ist als mit metallischem Lithium beschichteter Edelstahlring ausgeführt und wird zusammen mit einem zweiten Edelstahlring mit Kontaktpad für die Kontaktierung nach außen in der Isolierhülse fixiert. Da sie wie die Gegenelektrode im Halbzellsetup auf metallisches Lithium als Aktivmaterial zurückgreift, ist sie in Bezug auf ihre Potentiallage bei ausreichender Benetzung mit Elektrolyt langfristig stabil. Aufgrund ihrer Geometrie qualifiziert sich die Referenzelektrode theoretisch für Impedanzmessungen über den Halbzellen, da ihre Ringform ähnlich wie die netzförmige Ausführung in [164] einen gegenüber punktförmigen Referenzen homogenen Spannungsabgriff ermöglicht (siehe oben). Im Rahmen dieser Arbeit ist es unter Verwendung dieser Referenzelektrode wider Erwarten jedoch nicht gelungen, artefaktfreie Halbzellspektren aufzunehmen. Mutmaßlich könnte dies mit der Positionierung der Referenzelektrode außerhalb des eigentlichen Elektrolytvolumens zusammenhängen, was abhängig vom Zellstapelaufbau zu einer relativen Verschiebung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode führen könnte. Für die Messung der Halbzellpotentiale im dynamischen Betrieb ist die Positionierung außerhalb des Elektrolytvolumens jedoch als vorteilhaft zu bewerten, da das elektrochemische Potential an der Referenzelektrode so nicht durch den Lithiumfluss zwischen Kathode und Anode beeinflusst wird. Zusammengefasst eignet sich der Vollzellaufbau mit Lithiumring-Referenz daher besonders für dynamische Gleichstrommessungen oder Pulsprofile angelehnt an das Puls-Fitting-Verfahren (Abs. 2.3.5).

Edelstahl- bzw. Aluminiumnetz-Referenzelektrode Die oben beschriebenen Komplikationen in Bezug auf Impedanzmessungen mit der Ringreferenz motivieren die Verwendung einer netzförmigen Referenzelektrode, die sich bereits in vorherigen Arbeiten [23, 164] als geeignet für die Impedanzcharakterisierung erwiesen hat. Das dort vorgeschlagene Zellsetup wird in dieser Arbeit für die Anwendung im PAT-System adaptiert. Die verwendeten Netze sind abhängig von der zu untersuchenden Zellchemie entweder aus Edelstahl (Werkstoff 1.4401, Drahtdurchmesser 50 µm, Maschenweite 85 µm) oder aus Aluminium (Legierung 5056, Drahtdurchmesser 100 µm, Maschenweite 110 µm) gefertigt und gewoben ausgeführt (Abb. 3.6 a)). Aus den mit diesen Referenzelektroden durchgeführten Messungen kann geschlossen werden, dass beide Materialien in den typischen organischen Elektrolyten zwar elektrochemisch beständig sind, jedoch nicht in jedem Fall ein vollständig stabiles Potential gegenüber Li/Li⁺ zeigen. Zudem ist das Potential entsprechend des (praktischen) Standardpotentials des jeweiligen

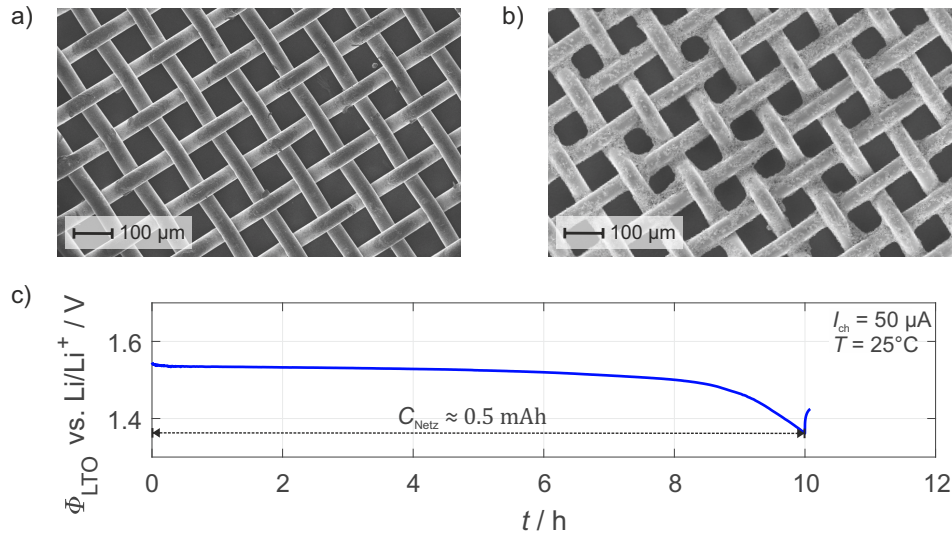


Abbildung 3.6: REM-Aufnahme a) einer unbeschichteten bzw. b) einer mit LTO beschichteten Netzreferenz aus Edelstahl. Die Zusammensetzung des Slurrys ist so gewählt, dass das Aktivmaterial ausreichend am Netz anhaftet, es gleichzeitig jedoch zu keiner Verstopfung der Maschen kommt. c) Potential der LTO-Referenz gegen Li/Li^+ während der ersten Lithiierung und anschließender Relaxationsphase. Das Potentialplateau bei 1,56 V ist deutlich zu erkennen.

Werkstoffes gegenüber SHE verschoben. Diesen Einschränkungen kann prinzipiell mit der Beschichtung der Netzreferenz mit einer Interkalationsverbindung begegnet werden. Hier bietet sich eine Verbindung mit einer möglichst flachen Ruhepotential-Kennlinie wie LiFePO_4 oder Lithiumtitanat (LTO, Summenformel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) an, die über einen weiten Ladezustandsbereich als Referenzpotential herangezogen werden kann [164, 165]. Die Verbindung wird aus einer organischen oder wässrigen Lösung durch Tauchbeschichtung auf das Netz aufgetragen. Die in dieser Arbeit getestete Verbindung besteht aus einer NMP-basierten Lösung mit LTO, synthetischem Graphit, Leitruß und PVDF im Mischverhältnis 75:3:9:13 gew.%. In diesem Verhältnis verhält sich der Slurry in der Tauchbeschichtung so, dass ein ausreichender Anteil an Feststoff am Netz anhaftet, es gleichzeitig jedoch nicht zu einer Verstopfung der Netzmaschen kommt (Abb. 3.6 b)). Im Anschluss an die Tauchbeschichtung wird das beschichtete Netz zunächst bei $T = 60^\circ\text{C}$ für $t = 24 \text{ h}$ im Trockenofen, nach Waschung in DMC nochmals bei $T = 120^\circ\text{C}$ für $t = 3 \text{ h}$ unter Vakuum getrocknet, um alle Feststoff- und Lösungsmittelreste zu entfernen. In Abb. 3.6 c) ist der Potentialverlauf der so prozessierten Referenzelektrode gegen Li/Li^+ während der ersten Lithiierungsphase gezeigt. Der für LTO charakteristische Potentialverlauf (Plateau bei 1,56 V geg. Li/Li^+ [165]) ist ein Indiz für die elektrochemische Aktivität der Referenzelektrode und damit die Funktionalität des Coatings. Dennoch ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, einen vollständig langzeitstabilen Betrieb der beschichteten Referenzen zu erreichen, da sich nach einiger Zeit stets eine nicht zu vernachlässigende Selbstentladung der Referenz einstellte. Im Vergleich zu den Ergebnissen in [164] (Abb. 5 b)) ist die deutlich schwächere und ungleichförmigere Benetzung des Edelstahlnetzes mit dem

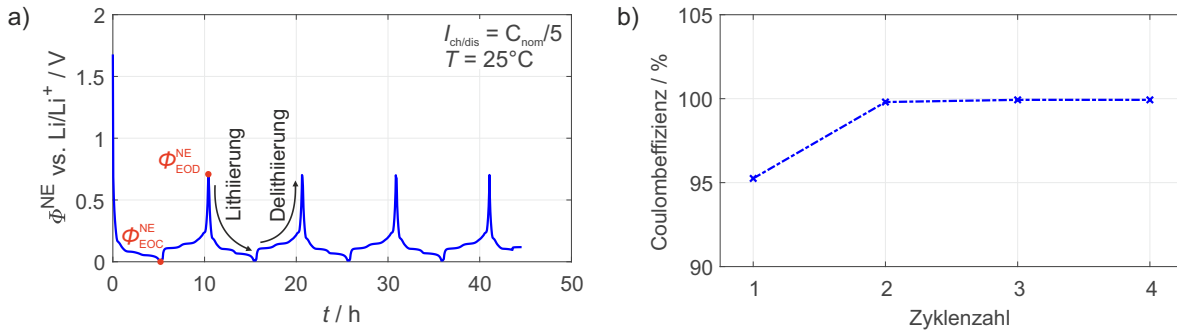


Abbildung 3.7: Formierung einer Graphithalbzelle mit Elektrodenmaterial aus Zelle A: a) Potentialverlauf während Zyklisierung, b) Coulombeffizienz innerhalb der ersten vier Zyklen.

LTO-Coating auffällig, die entweder durch die Unterschiede im verwendeten Binder oder die Vorverarbeitung des Netzes in [164] durch eine Ätzung in konzentrierter Salzsäure bedingt sein könnte. Die dadurch verursachte Aufrauung bzw. morphologische Veränderung des Netzes könnte eine deutlich bessere Haftung des Aktivmaterials, und damit einen langzeitstabilen elektrischen Kontakt bewirken. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Impedanzmessungen an Vollzellen bleibt die Verwendung der unbeschichteten Referenzen, die während der Laufzeit der Impedanzmessung ein hinreichend stabiles Referenzpotential darstellen.

Zellformierung Neben der Wahl der Komponenten ist die Formierung ein entscheidender Schritt für den langzeitsstabilen Betrieb der Experimentalzelle. Besonders durch die vielseitigen und komplexen Präparationsschritte von der ursprünglichen kommerziellen Zelle bis zur Anwendung der einzelnen Elektrode im Experimentalzellgehäuse (Abs. 3.1) ist eine Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Elektrodenmaterials nicht gänzlich ausgeschlossen. Umso wichtiger ist es, das Elektrodenmaterial durch eine systematische Nachformierung auf das elektrochemische Milieu der Experimentalzelle einzustellen. Dies geschieht in der Regel über eine bestimmte Anzahl Lade-/Entladezyklen, bis sich eine konstante Coulombeffizienz einstellt.

In Abb. 3.7 sind der Potentialverlauf einer Graphithalbzelle (Teilabbildung a)) und die zugehörige Coulombeffizienz (Teilabbildung b)) während der ersten vier Zyklen abgebildet. Bereits im zweiten Zyklus erreicht die Halbzelle eine Coulombeffizienz von nahezu 100 %. Der vollständig stabile Betrieb der Zelle (relative Veränderung der Coulombeffizienz zweier aufeinanderfolgender Zyklen $< 1\%$) stellt sich nach ca. vier Zyklen ein. Als Richtwert kann im Halbzellensetup daher nach vier Zyklen von einer vollständigen Nachformierung der untersuchten Elektroden ausgegangen werden kann. Für die Untersuchungen im Vollzellensetup mit Referenzelektrode haben sich hingegen 10 Zyklen als wirkungsvoll erwiesen, da in diesem Setup drei statt nur eine Elektrode formiert werden müssen. Um die Formierung dennoch so kurz wie möglich zu halten, wird die Vollzelle mit einer Stromrate von $C_{nom}/2$ statt $C_{nom}/5$ formiert. Die Formierungsparameter beider Experimentalzellensetups sind nochmals in Tabelle

3.3 zusammengetragen.

Setup	Parameter		
	Anzahl Zyklen	Rate	CV Abbruchkriterium
Halbzelle	4	$C_{\text{nom}}/5$	$C_{\text{nom}}/20$
Vollzelle	10	$C_{\text{nom}}/2$	$C_{\text{nom}}/20$

Tabelle 3.3: Betriebsparameter der Experimentalzellen in der Nachformierung.

3.2.2 Instrumentation

Falls nicht anderweitig erwähnt, werden die in dieser Arbeit gezeigten elektrochemischen und thermischen Messungen an einem Solartron Analytical 1470E/1455A Zelltestsystem [166] durchgeführt. Das System besteht aus einem 8-Kanal Potentiostaten, wobei jeder Kanal mit einem eigenen Frequenzgang-Analysator (engl.: *Frequency Response Analyzer*, FRA) zur Bestimmung der elektrochemischen Impedanz ausgestattet ist. Die Frequenzgang-Analysatoren sind bis zu einer Grenzfrequenz von 1 MHz spezifiziert, sodass auch hochfrequente Impedanzanteile messbar sind. Zudem ist das System mit acht zusätzlichen Spannungseingängen ausgestattet, die den Hauptkanälen für AC- und DC-Messungen über den Halbzellen zugeschaltet werden können. Für DC-Messungen mit einer erhöhten Anforderung an die Messdatenqualität wird der Spannungsmessung über das Solartron Gerät eine externe Messung über ein Keysight 34970A/34901A ADC-System [167] mit bis zu 24 Bit Auflösung zugeschaltet. Das Keysight Gerät ist dabei über die serielle Schnittstelle an den Messrechner angebunden, sodass eine Steuerung aus der Messsoftware des Solartron Systems heraus möglich ist. Alle Messungen werden unter kontrollierter Umgebungstemperatur in ESPEC®PU-2K Klimakammern (zulässiger Temperaturbereich -40°C - 100°C) durchgeführt. Ähnlich wie bei der externen Spannungsmessung sind die Klimakammern auf die Steuerung aus der Solartron Software hin optimiert.

3.3 Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens

Zu den Hauptaspekten des elektrochemischen Verhaltens der aus den kommerziellen Zellen entnommenen Elektroden zählen einerseits das Ruhepotentialverhalten und andererseits die Innenwiderstandscharakteristik in Form der elektrochemischen Impedanz. Wie bereits in Abs. 3.2.1 erwähnt, erfolgt die Charakterisierung des Ruhepotentialverhaltens im Halbzellsetup. Für die Impedanzcharakterisierung kommt hingegen das Vollzellsetup mit Netzreferenz zum Einsatz. In diesem Abschnitt werden sowohl das Ruhepotential- als auch das Impedanzverhalten der aus beiden Zellformaten entnommenen Elektroden charakterisiert und die wesentlichen in der Impedanz sichtbaren Polarisationsbeiträge durch Anwendung der DRT identifiziert.

3.3.1 Ruhepotentiale

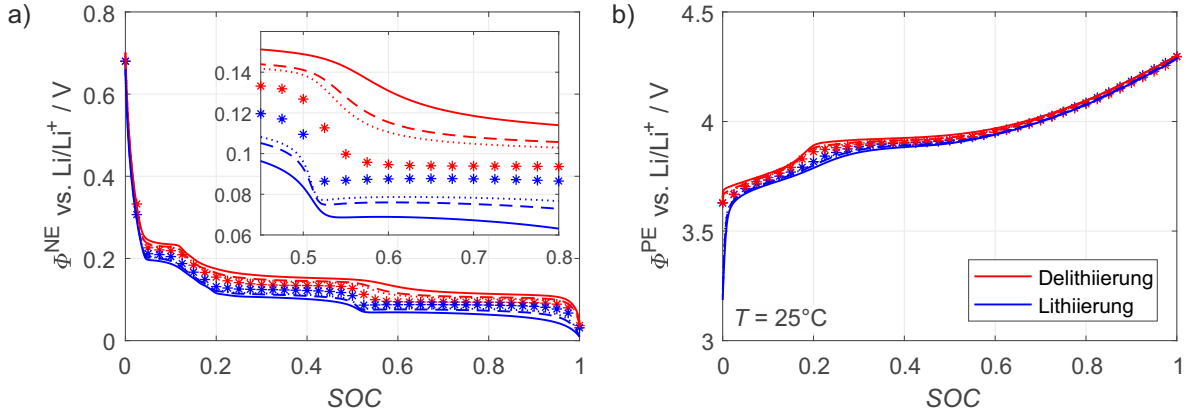


Abbildung 3.8: Ruhepotentiale der aus Zelle B entnommenen a) Graphitanode und b) NMC-Blend-Kathode für den Lithiierungs- (blaue Kurven) bzw. Delithiierungsvorgang (rote Kurven). Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven entsprechen pOCV-Messungen mit Raten $I_{\text{ch/dis}} \in \{0,1 C_{\text{nom}}, 0,05 C_{\text{nom}}, 0,033 C_{\text{nom}}\}$. Die mit Sternchen gekennzeichneten Datenpunkte entsprechen einer relaxierten OCV-Messung mit Ladezustandsinkrementen $\Delta \text{SOC} = 2,5\%$. Die eingehaltene Wartezeit nach Erreichen des entsprechenden Ladezustands und vor Aufzeichnen des Messpunktes beträgt 15 Minuten. Für die Graphitelektrode entspricht der SOC dem Lithiierungsgrad x in Li_xC_6 , für die NMC-Blend-Kathode dem Ladedurchsatz bezogen auf die zuvor ermittelte praktische Kapazität der Elektrode.

In Abb. 3.8 sind die gemessenen Ruhepotentialkennlinien der aus Zelle B entnommenen Graphit- und NMC-Blend-Kathoden abgebildet. In der Ruhepotentialcharakteristik der Graphitelektrode (Teilabbildung a)) spiegelt sich unmittelbar das Stagingverhalten dieses Anodenmaterials wieder, das durch die Ausprägung charakteristischer, ladezustandsabhängiger Zweiphasengleichgewichte gekennzeichnet ist. Diese machen sich durch die durch scharfe Phasenübergänge getrennten Potentialplateaus, insbesondere in SOC-Bereichen $0,2 < x < 0,5$ (Stage II/2L, 2L/III) und $0,6 < x < 0,95$ (Stage I/II) bemerkbar. Aus dem Inset von Abb. 3.8 wird ersichtlich, dass die im pOCV-Verfahren aufgezeichneten Leerlaufpotentialkennlinien sich in Bezug auf ihre Potentiallage in den Plateaus mit abnehmender Rate zwar der der relaxierten Messung annähern, diese jedoch auch bei der kleinsten getesteten Rate ($0,033 C_{\text{nom}}$) nicht erreichen. Diese Abweichungen sind durch die elektrochemische Impedanz der Graphit- bzw. der Lithiumelektrode im Halbzellsetup bedingt. Die dadurch verursachten Überspannungen sind ungefähr proportional zur angelegten Rate und damit allen pOCV-Profilen überlagert. Die relaxierte Messung zeigt allerdings auf, dass die durch die Spannungshysterese verursachte Potentialdifferenz zwischen Lithiierung (blaue Sternchen-Marker) und Delithiierung (rote Marker) auch durch eine fiktiv unendlich kleine Rate nicht überwunden werden kann (vgl. Abs. 2.3.1). Zudem fällt auf, dass die Potentialdifferenz in den verschiedenen Stages des Graphits nicht identisch, sondern mit zunehmendem Lithiierungsgrad immer kleiner wird. Damit ist die Spannungshysterese im Graphit ein Maß für die Ordnung der Lithiumspezies in den Basalebene, da in den niedrigeren Stages noch eine größere Unordnung („Liquid-like sta-

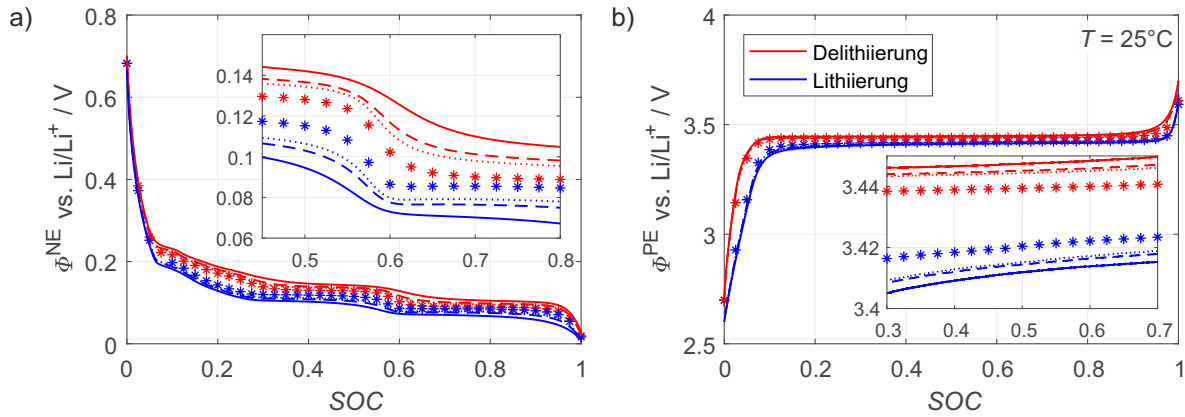


Abbildung 3.9: Ruhepotentiale der a) Graphitanode und b) LiFePO₄-Kathode aus Zelle A gemessen mit Messprotokollen äquivalent zu Abb. 3.8.

ges“ [29]) vorliegt, wohingegen die Füllung der Zwischengitterplätze in den höheren Stages gerichtet verläuft.

Zum Vergleich sind in Abb. 3.9 die Ruhepotentialkennlinien der aus Zelle A entnommenen Elektroden gezeigt. Obwohl der Messplan exakt mit dem der getesteten Elektroden aus Zelle B übereinstimmt, fällt die Spannungshysterese in der relaxierten Messung der Graphithalbzelle (Abb. 3.9 a)) in Stage I/II mit ca. 4,1 mV merklich geringer aus als in der äquivalenten Messung der Graphitelektrode aus Zelle B (ca. 6,2 mV). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass auch der relaxierten Messung der Ruhepotentiale ein gewisser kinetischer Einfluss aus der Elektrodenimpedanz überlagert ist, der bei Elektroden aus Hochleistungszellen (Zelle A) zu einer rascheren Relaxation der Überspannungen bzw. Homogenisierung der Konzentration nach Erreichen des Arbeitspunktes führt als bei vergleichbaren Elektroden aus Hochenergiezellen. Gegenüber den Graphitelektroden beider Zellformate besitzt die LiFePO₄-Elektrode aus Zelle A eine deutliche ausgeprägtere Spannungshysterese (ca. 20 mV bei SOC = 50 %). Dies ist auch in der gedachten asymptotischen Näherung der pOCV-Kurven für beliebig kleine Raten erkennbar, die ebenfalls auf eine Potentialdifferenz von mindestens 20 mV zwischen Lithiierung und Delithiierung hindeuten.

Implikationen für die Messung und Verwendung von Ruhepotentialen in Modellen Die praktische Messung der Ruhepotentiale von aus kommerziellen Zellen entnommenem Elektrodenmaterial ist als Kompromiss zwischen Messzeit und Informationszugewinn zu verstehen. Um das Klemmenverhalten der Zelle möglichst genau abbilden zu können, ist eine exakte Trennung der Beiträge aus den Leerlaufpotentialen der Einzelelektroden und der Halbzellimpedanzen unabdingbar. Messungen angelehnt an das Relaxverfahren sind hier prinzipiell im Vorteil, da der Einfluss der Elektrodenimpedanz durch eine ausreichende Wartezeit nach Einstellen des Ladezustands fast vollständig kompensiert werden kann. Eine längere Wartezeit führt jedoch automatisch zu einer längeren Messdauer, was die Zuverlässigkeit der Messung aufgrund der intrinsischen Selbstentladung und begrenzten Lebensdauer der Experimental-

zellen in Frage stellt. Abhilfe schaffen hier pOCV-basierte Verfahren, die je nach gewählter Rate eine deutlich geringere Messdauer aufweisen. Gegebenenfalls lässt sich das relaxierte Potentialverhalten der untersuchten Elektroden durch eine ladezustandsinvariante Spannungsverschiebung der pOCV-Datensätze rekonstruieren, falls der Einfluss der Impedanz über den gesamten Ladezustandsbereich als näherungsweise konstant angenommen werden kann. Unabhängig davon sind für manche Anwendungen darüber hinaus pOCV-Datensätze gegenüber ladezustandsdiskreten begünstigt, beispielsweise in der Quantifizierung von Alterungseffekten anhand der Veränderung bestimmter Merkmale in der Leerlaufspannungskennlinie (Abs. 4.2.2). Daher hängt die ideale Wahl des Messprotokolls ebenfalls entscheidend vom Verwendungszweck der Ruhepotentialinformation im jeweiligen Modell ab.

3.3.2 Elektrochemische Impedanz

3.3.2.1 Messprotokoll

Neben den Ruhepotentialen (Abs. 3.3.1) stellt die elektrochemische Impedanz eine weitere wichtige elektrochemische Kenngröße der Halbzellen dar. Ähnlich wie bei der Charakterisierung des Ruhepotentialverhaltens ist zur Aufzeichnung fehlerfreier Impedanzspektren das Messprotokoll ausschlaggebend. Besonderer Bedeutung kommt dabei dem Anfahren des Arbeitspunktes und der Wahl der Anregungsparameter zu. Wenn nicht anderweitig beschrieben, wird der Arbeitspunkt für die Impedanzmessungen in dieser Arbeit aus dem entladenen bzw. delithiierten Zustand der (Halb-)Zelle mit Stromraten $\leq 0,1 C_{\text{nom}}$ angefahren. Dies erlaubt die präzise Einstellung des Arbeitspunktes anhand des Ladedurchsatzes der applizierten CC-Phase. Um eine ausreichende Äquilibration am Arbeitspunkt zu ermöglichen, wird typischerweise eine Relaxationsphase von mindestens 1,5 h (abhängig von der zu erwartenden Impedanz der (Halb-)Zelle) eingehalten. Die Anregung in der monofrequenten Impedanzmessung erfolgt stets galvanostatisch¹. Der Frequenzbereich der Impedanzmessung (je nach Zellformat zwischen 1 MHz - 5 mHz) wird dabei, falls nicht anders angegeben, in drei verschiedenen Telexperimenten (hohe ($f > 1 \text{ Hz}$), mittlere ($1 \text{ Hz} < f < 0,1 \text{ Hz}$) und tiefe Frequenzen ($f < 0,1 \text{ Hz}$)) startend bei hohen Frequenzen abgefahren. Dies hat den Hintergrund, dass sowohl Messdauer als auch Ladedurchsatz jeder Messperiode zu tiefen Frequenzen hin steigt, was potentiell zu einer Verletzung der Stationarität führen kann. Durch schrittweise Reduktion der Messpunkte pro Dekade, Verzögerungs- bzw. Integrationszyklen und der Anregungsamplitude kann einerseits die Messdauer bei tolerierbarem Informationsverlust reduziert und andererseits der Ladedurchsatz in jeder Halbperiode nahezu konstant gehalten werden. Die sinnvollerweise zu wählenden Werte für die Anzahl der Messpunkte pro Frequenzdekade, Verzögerungs-/Integrationszyklen und Amplitude hängen stark von der zu untersuchenden Zelle ab und müssen empirisch bestimmt werden. Deswegen wird hier von der Angabe kon-

¹Eine detaillierte Erörterung der Vor- und Nachteile galvano- bzw. potentiostatischer Anregung in der EIS findet sich in [32] (S. 77 ff.).

kreter Werte abgesehen.

3.3.2.2 Identifikation von kathodischen und anodischen Verlusten mittels Referenzelektrode

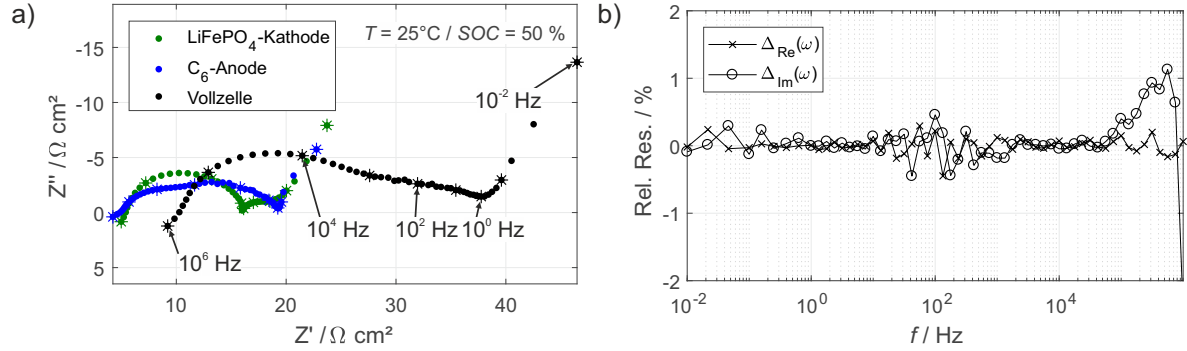


Abbildung 3.10: a) In Vollzellkonfiguration mit Referenzelektrode gemessene, auf Elektrodenfläche $A_{\text{exp}} = 2,54 \text{ cm}^2$ normierte Impedanzspektren der Elektroden aus Zelle A ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50 \%$ bezogen auf die Vollzelle, Frequenzbereich $10^{-2} \text{ Hz} < f < 10^6 \text{ Hz}$), b) Relative Residuen des linearen Kramers-Kronig-Validitätstests bei Anwendung auf die Vollzellimpedanz ($N_\tau = 30$).

In Abb. 3.10 a) sind die in der Vollzellkonfiguration mit Edelstahlreferenzelektrode gemessenen Voll- und Halbzellspektren der Elektroden aus Zelle A bei $\text{SOC} = 50 \%$ (bezogen auf die Vollzelle) und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebildet. Zunächst fällt auf, dass der rein ohmsche Anteil für beide Halbzellimpedanzen mit ca. $5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ nahezu gleich und halb so groß wie der der Vollzellimpedanz ist. In [168, 169] wurde gezeigt, dass sich der ohmsche Offset der Impedanz von Experimentalzellen mit Flüssigelektrolyt fast vollständig auf den ionischen Widerstand des organischen Elektrolyten im Separatorvolumen zurückführen lässt. Demnach müsste sich der ohmsche Anteil der Vollzellimpedanz bei korrekter Platzierung der Referenzelektrode in der Mitte des Zellstapels gemäß Abb. 3.5 zu gleichen Anteilen auf die Halbzellen aufteilen. Dies ist für die gemessenen Impedanzen in Abb. 3.10 a) hinreichend gegeben. Daher kann für den hinsichtlich der Verwendung im PAT-Core Gehäuse adaptierte und optimierte Vollzellstapel von einer mittigen Platzierung der Referenzelektrode ausgegangen werden. In Bezug auf die allgemeine Impedanzcharakteristik von sowohl Voll- als auch Halbzellen ist die Ähnlichkeit mit der in [169] untersuchten Graphit/LiFePO₄-Zelle nicht zu übersehen: Die Kathodenimpedanz ist im Wesentlichen durch einen Polarisationsbeitrag mit fast idealer RC-Charakteristik bei höheren Frequenzen und einen über einen kleineren Halbkreis verbundenen Diffusionsast bei niedrigen Frequenzen charakterisiert. Die Anodenimpedanz besitzt eine ähnliche Charakteristik, nur dass diese im Gegensatz zur Kathodenimpedanz im Polarisationsbereich keine deutliche Trennung der Prozesse aufweist. Die Vollzellimpedanz ergibt sich aus der Summe der Halbzellimpedanzen und ist demnach durch die Überlagerung der Polarisations- und Diffusionsanteile beider Halbzellen bestimmt. Wie bereits in [168, 170] festgestellt, erlaubt die

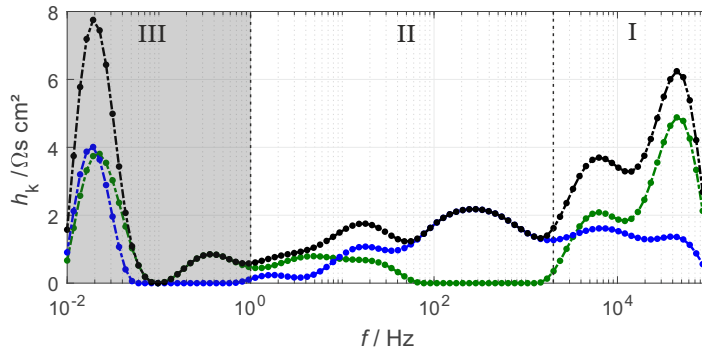


Abbildung 3.11: Numerisch berechnete Verteilungsfunktionen der Vollzell- (schwarz), Kathoden- (grün) bzw. Anodenimpedanz (blau) aus Abb. 3.10 ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle, $\lambda = 10^{-6}$).

Anwendung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten eine Trennung von Polarisationsbeiträgen mit RC-Charakteristik und damit die Identifikation der ratenlimitierenden elektrochemischen Prozesse in beiden Halbzellen. Daher wird diese Methode im Folgenden auf die gemessenen Impedanzen (Abb. 3.10 a)) angewendet. In [168, 170] wird ebenfalls auf die Notwendigkeit artefaktfreier und rauscharmer Impedanzdaten für die Auswertung mittels DRT hingewiesen. Um die Qualität der gemessenen Impedanzspektren zu beurteilen, kommt in dieser Arbeit ein linearer Kramers-Kronig-Validitätstest zum Einsatz (siehe Abs. 2.3.3). Die relativen Residuen bei Anwendung des Tests auf die gemessene Vollzellimpedanz sind in Abb. 3.10 b) gezeigt. Die größten Abweichungen treten für $f > 10^5$ Hz und im mittleren Frequenzbereich bei ca. 10^2 Hz auf. Die Residuen bei hohen Frequenzen könnten durch ein nicht-ideales induktives Verhalten des Experimentalzellaufbaus oder die beschränkte, messgerätbedingte Genauigkeit der Impedanzmessung jenseits 100 kHz ($5,0\% + 1,5\%/100\text{ kHz}$ laut Datenblatt) begründet sein. Die Residuen im mittleren Frequenzbereich könnten nach [23] (S. 59) durch automatische Messbereichsumschaltungen während der Impedanzmessung bedingt sein. Diese Beobachtungen in Bezug auf die Messdatenqualität werden für die Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit berücksichtigt. Da die relativen Residuen im restlichen Frequenzbereich stets deutlich unter $0,5\%$ liegen, kann ansonsten von einer hinreichenden Messdatenqualität der im Vollzellsetup gemessenen Impedanzspektren ausgegangen werden.

In Abb. 3.11 ist die numerische, über die implementierte Regularisierung stabilisierte Lösung der Verteilungsfunktion für die Vollzell- bzw. Halbzellspektren aus Abb. 3.10 gezeigt. Basierend auf Erfahrungswerten kann die Verteilungsfunktion für die Auswertung und Interpretation in drei fiktive, in Abb. 3.11 durch römische Ziffern angedeutete Frequenzbereiche unterteilt werden:

- I *Elektrische und Bulkverluste:* Im Frequenzbereich $f > 2\text{ kHz}$ kann davon ausgegangen werden, dass Polarisationsbeiträge durch ionischen Ladungstransport und -austausch vernachlässigbar sind, da die Ionenbeweglichkeit die Empfänglichkeit von Li-Spezies in Bezug auf die externe Anregung zu hohen Frequenzen hin eingeschränkt. Demnach kön-

nen die Beiträge nur durch das Zusammenspiel von Transport und Trennung elektrischer Ladungen innerhalb des Aktivmaterials (z.B. an Korngrenzen) oder an Grenzflächen zweier elektrischer Leiter bedingt sein (z.B. Kontaktwiderstände zwischen Ableiter und Aktivmaterial [171]).

- II *Verluste an Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche*: Der Frequenzbereich $1 \text{ Hz} < f < 2 \text{ kHz}$ ist durch Polarisationsbeiträge durch Anreicherung und Austausch von Ladungen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche bestimmt. Darunter fallen insbesondere der faradaysche Ladungstransfer über die Butler-Volmer-Kinetik und Migration von Li-Spezies durch Grenzschichten wie die SEI.
- III *Verluste durch (Festkörper-)Diffusion*: Für Frequenzen $f < 1 \text{ Hz}$ ist die elektrochemische Impedanz von den durch die Einlagerung von Li-Spezies im Elektrodenfestkörper bedingten Spannungsverlusten geprägt. Diese werden in der Regel durch nicht-fractionale Impedanzelemente (siehe Abs. 2.4.2.1) beschrieben und lassen sich durch das DRT-Messmodell nur annähern. Deshalb können die Polarisationsbeiträge in oben genanntem Frequenzbereich nur für eine qualitative Aussage zum Einfluss der Festkörperdiffusion auf die Gesamtpolarisation herangezogen werden. Aus diesem Grund ist Frequenzbereich III in allen folgenden Darstellungen der Verteilungsfunktion ausgegraut.

Die Einteilung des Frequenzbereichs der numerisch berechneten Verteilungsfunktionen von Voll- und Halbzellspektren entsprechend obiger Methodik führt zu folgenden Beobachtungen:

- Die Polarisationsbeiträge der Vollzelle in Frequenzbereich I sind durch zwei Peaks in der Verteilungsfunktion gekennzeichnet, die maßgeblich von der Kathodenimpedanz herrühren. Demnach scheinen Polarisationsbeiträge durch elektrische bzw. Bulkverluste besonders die kathodische Halbzelle zu betreffen.
- In Frequenzbereich II sind insgesamt drei Peaks in der Verteilungsfunktion der Vollzelle sichtbar. Der größte Beitrag befindet sich zwischen 10^2 Hz und 10^3 Hz und ist ausschließlich der Anodenimpedanz zuzuschreiben. Die beiden Peaks zu niedrigeren Frequenzen sind durch die Überlagerung mehrerer, schwach aufgelöster Beiträge aus sowohl Kathoden- als auch Anodenimpedanz bedingt. Eine eindeutige Identifikation der Beiträge und Zuordnung zu bestimmten elektrochemischen Prozessen ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.
- Die Verluste durch Festkörperdiffusion (Frequenzbereich III) drücken sich in der Verteilungsfunktion der Vollzelle ähnlich zu Frequenzbereich I durch zwei Hauptbeiträge aus. Der dominierende Beitrag bei Mittenfrequenz 20 mHz setzt sich jeweils zur Hälfte aus einem Kathoden- und einem Anodenbeitrag zusammen.

Besonders im Bereich der Grenzflächenverluste (Frequenzbereich II) lässt die Identifikation noch zahlreiche Fragen unbeantwortet, insbesondere zur Zuordnung der den Halbzellen zugehöriger Beiträge zu den ratenlimitierenden elektrochemischen Prozessen. Diese Zuordnung

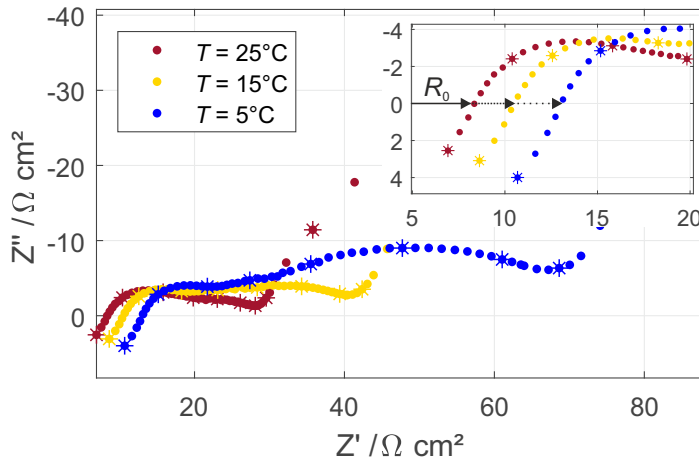


Abbildung 3.12: Nyquistplot der Vollzellimpedanz bei Variation der Umgebungstemperatur ($SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle). Im Inset ist der rein ohmsche Bereich der Impedanz vergrößert dargestellt. Die Zunahme des ohmschen Offsets R_0 ist durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten bedingt.

kann unter Zuhilfenahme von Halbzellspektren bei Variation der Umgebungs- und Zustandsparameter (Temperatur, Ladezustand) erfolgen. Insbesondere bei Variation der Umgebungstemperatur sind aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Ladungstransfer- und Migrationsprozesse (siehe Abs. 2.1.3.5) deutliche und charakteristische Veränderungen der Beiträge in den Verteilungsfunktionen der Halbzellspektren zu erwarten, die die Identifikation unterstützen sollten. Die Variation des Ladezustands hingegen kann als Indikator für die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Li-Konzentration im Festkörper und Elektrolyten herangezogen werden.

3.3.2.3 Temperaturabhängigkeit

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Impedanz der Vollzelle kann ausgehend von Abb. 3.12 beurteilt werden. Das Absenken der Umgebungstemperatur macht sich in einer charakteristischen Vergrößerung sowohl des Polarisationsbereichs als auch des ohmschen Offsets (siehe Inset) der Impedanz bemerkbar. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits darauf hingewiesen, dass letzterer hauptsächlich durch die Spannungsverluste durch Migration von Li-Spezies durch den Flüssigelektrolyten bedingt ist. Diese sind über

$$R_0 = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}} \frac{l_{\text{el}}}{A_{\text{el}}} \quad (3.1)$$

wiederum direkt von der spezifischen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängig. Bei Kenntnis der exakten Abmessungen des Zellstapels (l_{el} bzw. A_{el}) und der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit entsprechend der Arrhenius-Gleichung (Glg. (2.22)) lässt

sich die Aktivierungsenergie der ionischen Migration durch

$$E_{a,\sigma_{\text{ion}}} = -R_g \cdot \frac{\ln \sigma_{\text{ion,ref}} - \ln \sigma_{\text{ion}}}{1/T_{\text{ref}} - 1/T} \quad (3.2)$$

bestimmen, wobei $\sigma_{\text{ion,ref}}$ der spezifischen Leitfähigkeit unter Nennbedingungen (hier bei $T = T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$) und R_g der universellen Gaskonstante entspricht. Um Einflüsse der Sekundärstruktur der porösen Elektroden im Vollzellsetup ausschließen zu können, bietet sich die Bestimmung von $\sigma_{\text{ion,ref}}$ mittels Glg. (3.1) innerhalb einer symmetrischen Lithium-Lithium-Zelle an. Details hierzu finden sich in Anhang A.3. Die für die im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig verwendete Elektrolytlösung (1 M LiPF₆ in EC:DMC 1:1) bestimmte Aktivierungsenergie von $E_{a,\sigma_{\text{ion}}} = 0,142\text{ eV}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur für diese Lösung berichteten Wert (0,155 eV [172]).

Basierend auf der Voridentifikation der Polarisationsbeiträge durch Migration von Li-Spezies durch das Separatorvolumen kann nun die Identifikation der Verluste im Polarisationsbereich der gemessenen Vollzellimpedanz erfolgen. Dazu werden die numerisch berechneten Verteilungsfunktionen der Voll- und Halbzellspektren (Abb. 3.13) herangezogen. Wie im vorherigen Abs. 3.3.2.2 bereits erwähnt, liegt der Fokus der Identifikation auf der Zuordnung der Peaks in Frequenzbereich II zu den unterliegenden elektrochemischen Prozessen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche.

Aus Abb. 3.13 a) geht hervor, dass insbesondere die Peaks in Frequenzbereich II mit sinkender Temperatur anwachsen und deren charakteristische Frequenz (Frequenz beim Amplitudenmaximum) zu kleineren Frequenzen hin verschiebt. Zusätzlich ist eine Verbreiterung und „Auswaschung“ der Peaks zu beobachten. Führt man sich die Modellstruktur des DRT-Messmodells (Serienschaltung aus N RC-Elementen) vor Augen, lässt sich die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenprozesse in der Vollzellimpedanz wie folgt deuten:

- Der Widerstand R_i des i -ten Prozesses in der absoluten Verteilungsfunktion entspricht der Fläche unter dem i -ten Peak mit beteiligten Zeitkonstanten τ_k . Eine Vergrößerung von R_i führt also zur einer Vergrößerung der zu τ_k assoziierten R_k und kann entweder durch eine Vergrößerung der Amplitude oder durch Verbreiterung des i -ten Peaks abgebildet werden.
- Die fiktive Doppelschichtkapazität C_i des i -ten Prozesses hingegen bleibt unverändert, da diese hauptsächlich durch die Morphologie der Grenzfläche bestimmt wird. Diese bleibt bei Temperaturänderung jedoch unverändert. Mit $\tau_k = R_k \cdot C_k$ und dem oben proklamierten Anstieg von R_k geht damit ein Anstieg von τ_k bzw. eine Verringerung von f_k einher. Diese bedingt eine Linksverschiebung des jeweiligen Peaks in der Verteilungsfunktion.

Zieht man nun die Verteilungsfunktionen der Halbzellspektren (Abb. 3.13 b) + c)) hinzu, wird ersichtlich, dass die Peakvergrößerung und -aufweitung in der Verteilungsfunktion der

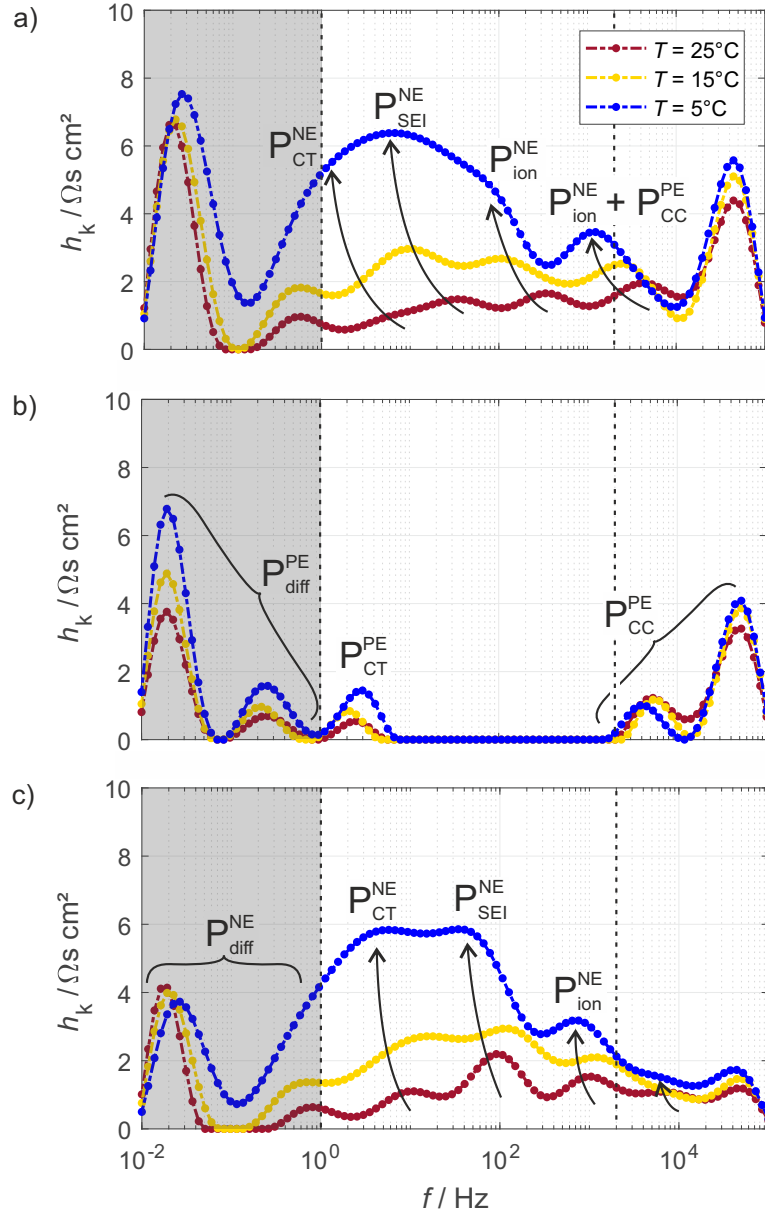


Abbildung 3.13: Verteilungsfunktionen von a) Vollzelle, b) Kathode und c) Anode bei Variation der Umgebungstemperatur und fixem Ladezustand ($SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle, $\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

Vollzelle fast ausschließlich durch die Veränderung der anodischen Halbzellcharakteristik bedingt ist. Dahingegen ist in der Verteilungsfunktion der Kathode nur eine verhältnismäßig geringe Veränderung der Charakteristika zu beobachten. Besonders hervorzuheben ist hier die Veränderung des Peaks bei niedrigster Frequenz, der im Gegensatz zum entsprechenden Peak in der Verteilungsfunktion der Anode vergleichsweise stark ausfällt. Auch wenn sich dadurch aufgrund der Begrenzung der DRT auf Frequenzbereiche innerhalb des Polarisationsbereichs der Impedanz keine quantitative Aussage ableiten lässt, spricht diese Beobachtung dennoch dafür, dass die Polarisation der kathodischen Halbzelle hauptsächlich durch Beiträge der Festkörperdiffusion bedingt ist. Diese Einschätzung ist in Einklang mit dem in der Literatur berichteten Polarisationsverhalten von LiFePO_4 -Elektroden, das maßgeblich durch die eindimensionale Diffusionscharakteristik im Festkörper [9, 10] und die *Shrinking-Core*-[82, 173] bzw. Domino-Kaskaden-Charakteristik [174] bestimmt wird. Quantitativ kann diese Limitierung des kinetischen Verhaltens durch Festkörperdiffusion durch Erweiterung des untersuchten Frequenzbereiches hin zu tieferen Frequenzen mittels Puls-Fitting nachgewiesen werden (siehe Abs. 3.3.3).

In Bezug auf die Impedanzcharakteristik von Graphitelektroden findet sich ein oft zitierter Modellansatz in [127, 175]. Danach ist der Polarisationsbereich der Impedanz von Graphitelektroden durch die folgenden zwei Hauptverluste charakterisiert (in aufsteigender Reihenfolge bzgl. f_k):

- Ladungstransfer an Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche: Die Ladungstransferreaktion zwischen Elektrolyt und Festkörper ist einer der Hauptbeiträge im Polarisationsbereich und durch das RC-Glied mit der größten Zeitkonstante beschrieben (in [127] bei $f_k = 23 \text{ Hz}$).
- Migration durch SEI: Die Migration durch die Deckschichten ist der zweite Hauptbeitrag und wird in [127] durch eine Folge von RC-Gliedern mit kleineren Zeitkonstanten, verglichen mit der der Ladungstransferreaktion, abgebildet.

Dieser Argumentation folgend handelt es sich bei den Peaks in der anodischen Verteilungsfunktion bei $f_k = 10 \text{ Hz}$ und $f_k = 90 \text{ Hz}$ (jeweils bei $T = 25^\circ\text{C}$) um den Ladungstransfer ($P_{\text{CT}}^{\text{NE}}$) bzw. Migrationsprozess ($P_{\text{SEI}}^{\text{NE}}$). Allerdings findet sich mindestens ein weiterer Prozess bei $f_k = 1 \text{ kHz}$, der eine ähnlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist. In [136] und [176] (S. 89 ff.) wurden die Verluste durch Migration von Li-Spezies in den elektrolytgefüllten Poren der porösen Elektrode als Ursache für diesen Verlust ausgemacht.

Zur Demonstration dieses Effekts ist in Abb. 3.14 die simulierte Impedanz eines 1-Pfad-Leitermodells entsprechend Glg. (2.68) bei Variation der spezifischen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten gezeigt. Bei einer hohen ionischen Leitfähigkeit (hellgraue Kurve) stimmt die Impedanz des Leitermodells mit dem des Interkalationspfades (hier ein RC-Glied) überein und die Verteilungsfunktion ist im Wesentlichen durch einen Hauptbeitrag bei der charakteristischen Frequenz des RC-Elements bestimmt. Die Verringerung der ionischen Leitfähigkeit macht sich durch ein Herauswachsen weiterer Impedanzanteile bei höheren Frequenzen bemerkbar, die in der DRT durch eine vom Hauptpeak ausgehende Peakfolge mit abnehmender

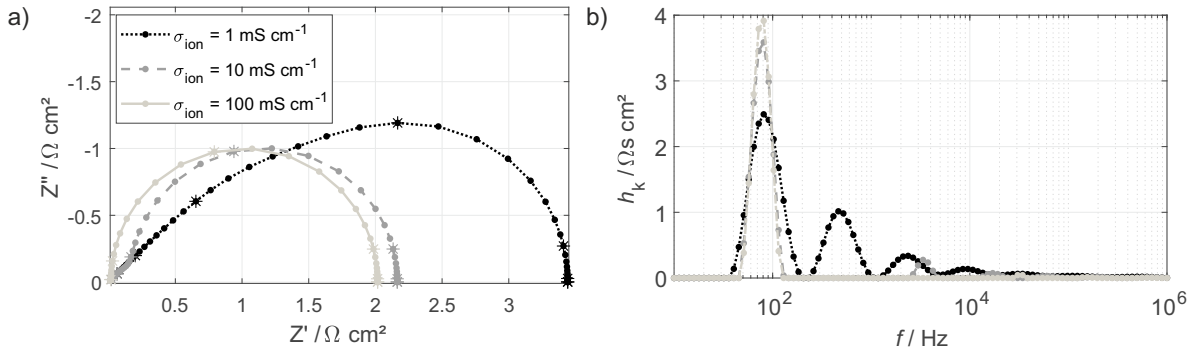


Abbildung 3.14: a) Simulierte Impedanz eines 1-Pfad-Leitermodells gemäß Glg. (2.68) mit einem RC-Element als Impedanz im Interkalationspfad bei Variation der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten ($R_{\text{RC}} = 2 \Omega \text{ cm}^2$, $C_{\text{RC}} = 1 \text{ mF}$, $l_{\text{el}} = 50 \mu\text{m}$), b) Zugehörige Verteilungsfunktionen ($\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

Amplitude hin zu hohen Frequenzen sichtbar wird. Dieses Minimalbeispiel soll demonstrieren, dass Beiträge in der Impedanzverteilung poröser Elektroden bei charakteristischen Frequenzen jenseits derer von eindeutig identifizierten Grenzflächenprozessen durch die Migration von Li-Spezies im Porenvolumen der Elektrode bedingt sein können. Dieser Argumentation folgend kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim Prozess bei $f_k = 1 \text{ kHz}$ in Abb. 3.13 c) tatsächlich um Verluste durch Ionenmigration im Porenvolumen der Graphitelektrode aus Zelle A handelt. Diese Aussage wird zusätzlich durch die Sekundärstruktur der Elektrode gestützt, die im Rahmen dieser Arbeit mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht wurde (Abb. A.2, Anhang A.1). Besonders im Vergleich mit der Sekundärstruktur der Eisenphosphat-Kathode weist die Graphitelektrode von Zelle A bedingt durch die Partikelform (schuppig, blättrig), -größe (durchschnittlicher Partikeldurchmesser $> 50 \mu\text{m}$) und -verteilung (heterogenes Gemisch größerer und kleinerer Partikel) ein nicht zu vernachlässigendes Porenvolumen auf, was für einen signifikanten Polarisationsbeitrag durch Migration von Li-Spezies im Porenvolumen spricht.

In [136] wurden die Verluste in Frequenzbereich I dem Kontaktwiderstand zwischen Ableiter und Aktivmasse zugeschrieben. Diese Interpretation erscheint unter Berücksichtigung der schwach ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der beiden Peaks in Bereich I von Abb. 3.13 c) gerechtfertigt und wird für das weitere Vorgehen in dieser Arbeit übernommen. In dieser Hinsicht entsprechen sich die Impedanzcharakteristika von Kathode und Anode, da die entsprechenden Beiträge in der Verteilung der Kathode ($P_{\text{CC}}^{\text{PE}}$) ebenfalls eine marginale Temperaturabhängigkeit zeigen. Dass diese Beiträge, wie in Abs. 3.3.2.2 bereits herausgestellt, in der Kathode deutlich stärker ausgeprägt sind, könnte durch die schlechte intrinsische elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials bedingt sein, die einen höheren Kontaktwiderstand zur Folge hat [168].

3.3.2.4 Abhängigkeit vom Ladezustand

In der Identifikation der wesentlichen Polarisationsanteile der Vollzellimpedanz erwies sich die Umgebungstemperatur als ein bedeutender Faktor und ermöglichte die Zuordnung der DRT-Beiträge zu bestimmten, halbzellassozierten elektrochemischen Prozessen wie dem Ladungstransfer zwischen Elektrodenfestkörper und Elektrolytvolumen oder der Migration durch die SEI. Für die Anwendung in Modellen zur dynamischen Vorhersage der Halbzellpotentiale ist die Abhängigkeit der Parameter vom Ladezustand ein weiterer wichtiger Aspekt. Wie aus Abb. 3.15 hervorgeht, bedingt die Variation des Ladezustands zwei wesentliche Veränderungen der Vollzell-Impedanzcharakteristik:

1. Anwachsen des Beitrags durch den anodischen Ladungstransfer bei niedrigen SOC: Die Verringerung des Ladezustands der Vollzelle führt zu einer stark ausgeprägten Vergrößerung der Impedanz im Frequenzbereich des anodischen Ladungstransferprozesses (vgl. Abb. 3.15 a) und c)). Diese Vergrößerung ist durch die Verarmung der Graphenebenen in der Graphitelektrode bedingt, die einen Einbruch der Austauschstromdichte (Glg. (2.21)) zur Folge hat. Dieses Verhalten ist typisch für Interkalationsprozesse beruhend auf der Butler-Volmer-Kinetik und wurde in der Literatur bereits mehrfach beobachtet [141, 177].
2. Ladezustandsabhängige Ausprägung der Verluste durch Festkörperdiffusion: Für sowohl Kathode als auch Anode kann ein ladezustandsabhängiges Diffusionsverhalten beobachtet werden, dass sich in beiden Elektroden in einer Peakvergrößerung besonders nahe des vollständig lithiierten bzw. delithiierten Zustands offenbart. Dieses Verhalten kann einerseits auf die Ladezustandsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten (in [178–180] gezeigt für kohlenstoff- bzw. graphitbasierte Elektroden) zurückgeführt werden. Weiterhin ist der Diffusionswiderstand proportional zum Gradienten der Leerlaufspannung bezüglich der Li-Konzentration im Festkörper (Gln. (135) und (136) in [96], S. 57). Da sowohl die Leerlaufcharakteristik von Graphit als auch die von Eisenphosphat nahe den Grenzen des nominellen Ladezustandsbereichs eine große Steigung aufweist (vgl. Abb. 3.9, Abs. 3.3.1, ist für die Elektroden aus Zelle A mit einem stärkeren Beitrag durch die Festkörperdiffusion nahe der Lade- bzw. Entladeschlusspotentiale zu rechnen.

Für die Prozesse in den anderen Frequenzbereichen, insbesondere für die in Bereich I, ist keine signifikante Abhängigkeit vom Ladezustand der Vollzelle zu beobachten. Dies bestätigt indirekt die im vorherigen Abschnitt vorgenommene Zuordnung dieser Prozesse zu Kontaktwiderständen zwischen Aktivmaterialpartikeln und Ableiter, da diese unabhängig von der Lithiierung des Aktivmaterials sein sollten.

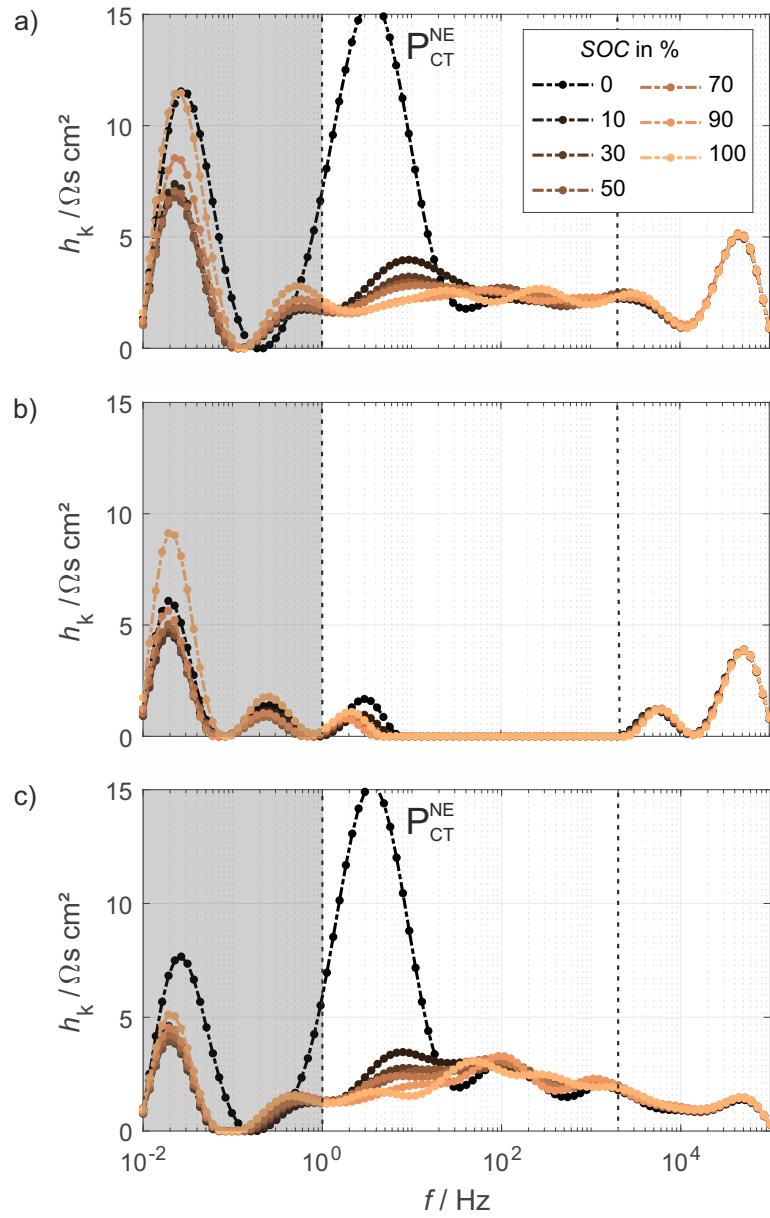


Abbildung 3.15: Verteilungsfunktionen von a) Vollzelle b) Kathode c) Anode bei Variation des Ladezustands ($T = 15^\circ\text{C}$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

3.3.2.5 Vergleich von Elektroden aus Hochleistungs- (Zelle A) und Hochenergiezellen (Zelle B)

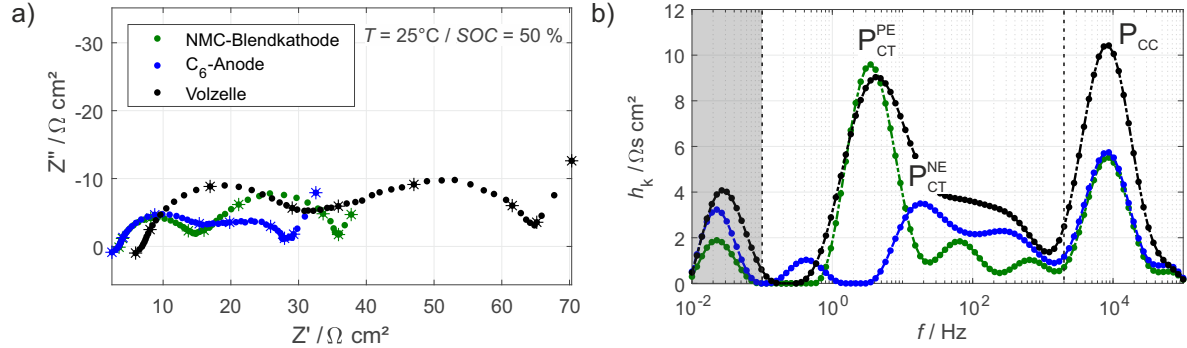


Abbildung 3.16: a) In Vollzellkonfiguration mit Referenzelektrode gemessene, auf Elektrodenfläche $A_{\text{exp}} = 2,54 \text{ cm}^2$ normierte Impedanzen der Elektroden aus Zelle B ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle, Frequenzbereich $10^{-2} \text{ Hz} < f < 10^6 \text{ Hz}$), b) Zugehörige Verteilungsfunktionen ($\lambda = 10^{-6}$).

In den letzten Abschnitten wurde das Impedanzverhalten der Elektroden des kommerziellen Zelltyps A im Detail analysiert und mittels DRT aufgeschlüsselt. Auch wenn ein detaillierter Vergleich mit den Elektrodenmaterialien aus Zelle B nicht gegeben wird, sollen dennoch die markantesten Unterschiede in Bezug auf die Abhängigkeit des Impedanzverhaltens von Elektroden- und Zelldesign herausgestellt werden. Dazu wird die Impedanzcharakteristik der Elektroden aus Zelle B im selben Setup und unter identischen Arbeitsbedingungen wie die Elektroden aus Zelle A untersucht (Abb. 3.16). Der wohl offensichtlichste Unterschied in der Impedanzcharakteristik von Zelltyp A und B besteht in der Gesamtpolarisation innerhalb des gemessenen Frequenzbereichs (vgl. Abb. 3.10). Während in der rekonstruierten Vollzelle des Zelltyps A der Übergang zum Diffusionsast bereits bei ca. $37,5 \Omega \text{ cm}^2$ erfolgt, ist der effektive Widerstand der Vollzelle mit Elektroden aus Zelle B am selben Punkt mit $65 \Omega \text{ cm}^2$ fast doppelt so groß. Dies ist aufgrund der durchschnittlichen größeren Dicke der Aktivmaterialbeschichtung (siehe Tabelle 3.2) und gegebenenfalls stärkeren Verdichtung des Feststoffes der Elektroden aus Zelle B erwartungsgemäß. Darüber hinaus ist das Betragsverhältnis der Kathoden- bzw. Anodenimpedanz in Zelle B umgekehrt als in Zelle A. Die Analyse mittels DRT gibt weiteren Aufschluss darüber, denn besonders der Ladungstransferprozess $P_{\text{CT}}^{\text{PE}}$ dominiert die Impedanz der Vollzelle im Polarisationsbereich (Frequenzbereich II). Dahingegen fällt der Unterschied bei den Zeitkonstanten bzw. charakteristischen Frequenzen der Ladungstransferprozesse in den Vollzellen mit Elektrodenmaterial aus Zelle A bzw. B vergleichsweise gering aus (siehe Tabelle 3.4).

Dies ist ein Hinweis darauf, dass entweder die aktive Oberfläche der Elektrodenporen oder die Austauschstromdichte des Aktivmaterialblends für die Kathode aus Zelle B deutlich kleiner ist als das Äquivalent in Zelle A. Hier geben die REM-Aufnahmen (Abb. A.4) weiteren Aufschluss, denn sowohl Kathode als auch Anode aus Zelle B weisen eine deutlich höhere

Zelle	Zelle A		Zelle B	
Prozess	P_{CT}^{PE}	P_{CT}^{NE}	P_{CT}^{PE}	P_{CT}^{NE}
Char. Frequenz / Hz	2,5	10	3,5	20

Tabelle 3.4: Charakteristische Frequenzen der Ladungstransferprozesse P_{CT}^* von Elektroden aus Zelle A und B bei $T = 25^\circ\text{C}$.

durchschnittliche Partikelgröße, und damit ein kleineres Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf als die aus Zelle A. Dahingegen besitzt insbesondere die Kathode aus Zelle B im Gegensatz zu der aus Zelle A ein deutlich sichtbares Porenvolumen, was der Argumentation der vorangegangenen Abschnitte folgend einen größeren Polarisationsbeitrag aus der Migration von Li-Spezies durch das Porenvolumen bedingen sollte. Tatsächlich ist in der Verteilungsfunktion der Kathode (Abb. 3.16 b)) eine abklingende Peakfolge rechts des Ladungstransferprozesses P_{CT}^{PE} zu erkennen, was entsprechend der Simulation in Abb. 3.14 genau für einen solchen Einfluss des Porenvolumens spricht. Ein letzter interessanter Teilaspekt betrifft die Verluste in Frequenzbereich I, die für Kathode und Anode ungefähr gleich und deutlicher größer als die in der Vollzelle mit Elektroden aus Zelltyp A ausfallen. In [168] wurde argumentiert, dass ein größerer Verdichtungsgrad des Aktivmaterials durchschnittlich zu einer größeren Kontaktfläche der Aktivmaterialpartikel auf dem Ableiter und daher zu einer Verringerung des Kontaktwiderstands beiträgt. Dieser Argumentation folgend müssten die Elektroden aus Zelle B jedoch einen geringeren Kontaktwiderstand als die aus Zelle A aufweisen, da sie aufgrund der Hochenergie-Auslegung vermutlich stärker kalandriert sind. Dass sie dennoch einen größeren Kontaktwiderstand aufweisen, könnte ähnlich der Argumentation zum Verhältnis der Ladungstransferwiderstände von Zelle A und B mit der durchschnittlichen Partikelgröße zusammenhängen. Einerseits lässt sich in der Kalandrierung größerer Elektrodenpartikel generell keine übermäßige Packungsdichte erzielen, andererseits weisen größere Partikel eine statistisch inhomogenere Morphologie bzw. Relief auf, die sich negativ auf die maximal erzielbare Kontaktfläche auswirkt. Womöglich stellt die Ausprägung der Kontaktwiderstände bei den Elektroden aus Zelle B damit bereits ein Optimum bezüglich anderer Designkriterien (z.B. der Minimierung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Kathodenpartikel zur Minimierung der Übergangsmetall-Auslösung) dar.

3.3.3 Identifikation im Zeitbereich

Im letzten Abschnitt (Abs. 3.3.2) wurde die Impedanzcharakteristik von Elektrodenmaterial aus kommerziellen Hochleistungs- (Zelle A) bzw. Hochenergiezellen (Zelle B) mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Im Speziellen erwies sich die Anwendung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten als nützlich in der Identifikation der wesentlichen Beiträge im Polarisationsbereich der (Halbzell-)Impedanzen (Frequenzbereich II). Da deren Anwendung jedoch auf Systeme mit resistiv-kapazitivem Verhalten beschränkt ist, können die Verlus-

te im Diffusionsast des Spektrums mittels DRT nur qualitativ bewertet werden. Außerdem ist die Anwendung der monofrequenten Impedanzmessung intrinsisch auf Frequenzbereiche > 10 MHz festgelegt, da insbesondere in Experimentalzellen unterhalb mit einem zeitvarianten Zellverhalten gerechnet werden muss. Besonders für die Beurteilung des tieffrequenten Impedanzverhaltens der Elektroden müssen daher andere Charakterisierungsansätze verfolgt werden. In dieser Arbeit kommt in diesem Zusammenhang eine abgewandelte Form des in [115] vorgestellten Puls-Fitting-Verfahrens zum Einsatz. Dazu wird die Experimentalvollzelle mit galvanostatischen Pulsprofilen unterschiedlicher Pulsweite, -amplitude und bei verschiedenen Temperaturen beaufschlagt und die Spannungsantwort über Glg. (2.46) ausgewertet. Der hier verfolgte Ansatz unterscheidet sich von dem in [115] insofern, dass die Polarisationsbeiträge der Halbzellen Frequenzbereichen I und II durch die in der vorangegangenen DRT-Analyse identifizierten festgelegt und für die Parameterschätzung im Zeitbereich als konstant angenommen werden. Dieser Ansatz hat mehrere Vorteile:

- Für die Identifikation der Verluste in Frequenzbereichen I und II besitzt die monofrequente Impedanzmessung das größte Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dadurch kann von einer zuverlässigen Schätzung der Polarisationsbeiträge ausgegangen werden.
- Die Parameterschätzung im Zeitbereich für die Polarisationsbeiträge in Frequenzbereich III bedingt einen vertretbaren experimentellen Aufwand, da weder extrem schnelle Abtastzeiten noch besonders kurze Pulsweiten erforderlich sind.

Um den letzten Aspekt näher auszuführen sei auf die Erläuterungen zum nutzbaren Frequenzbereich der Puls-Fitting-Methode in Abs. 2.3.5 verwiesen, denn signaltheoretisch ist die maximal auswertbare Frequenz sowohl durch die reziproke Pulsweite als auch die Abtastung des Spannungssignals (Glg. (2.52)) vorgegeben. Wären die Polarisationsbeiträge in Frequenzbereichen I und II nicht über die monofrequente Impedanzmessung vorbestimmt, wären also beliebig kleine Pulsweiten und große Abtaststraten erforderlich, um diese Beiträge fehlerfrei aus dem Zeitbereich schätzen zu können. Beides wirkt sich negativ auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus, da speziell die Verringerung der Pulsweite zu einer verschwindenden Signalenergie führt (vgl. Lehrbücher der Signaltheorie [181]). Dies macht deutlich, dass die Impedanzbestimmung über die Puls-Fitting-Methode als zur monofrequenten EIS komplementäre Methode zu verstehen und anzuwenden ist.

In Abb. 3.17 a) ist die Bestimmung der Polarisationsanteile in Frequenzbereichen I und II anhand des numerischen Fits dreier RC-Elemente und eines Serienwiderstands an die anodische Halbzellimpedanz bei $T = 15^\circ\text{C}$ demonstriert. Die Anzahl und Zeitkonstanten der RC-Elemente ist entsprechend der in der DRT-Analyse im Polarisationsbereich identifizierten Hauptbeiträge (Kontaktwiderstand, SEI-Migration, Ladungstransfer) festgelegt und es werden ausschließlich die Widerstände gefittet. Zwar kann die Impedanz im Polarisationsbereich aufgrund der reduzierten Modellordnung nur annähernd abgebildet werden, für die korrekte Vorhersage des Zeitbereichsverhaltens und Entkopplung hochfrequenter und tieffrequenter Si-

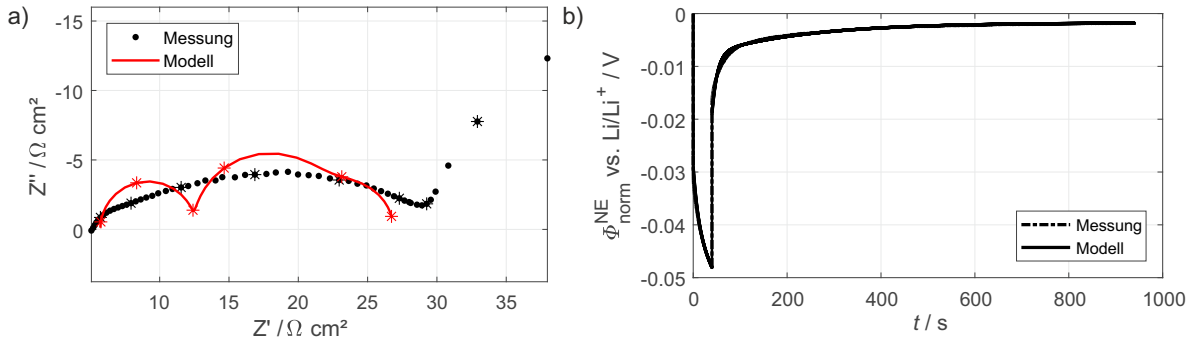


Abbildung 3.17: Adaptiertes Puls-Fitting-Verfahren zur Bestimmung der tieffrequenten Polarisationsanteile in den Halbzellen; hier am Beispiel der Elektroden der Elektroden aus Zelle A): a) Fit der durch die DRT-Analyse festgelegten Zeitkonstanten im Polarisationsbereich der Impedanz am Beispiel der anodischen Halbzelle ($T = 15^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle), b) Fit des Puls-Fitting-Messmodells der Ordnung $N_{\text{PF}} = 5$ an Zeitbereichsdatensatz ($T = 15^\circ\text{C}$, $\text{SOC}_0 = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle, $I_p = 1 \text{ C}_{\text{akt}}$, $T_p = 40 \text{ s}$).

gnalanteile ist die Modellordnung jedoch ausreichend.

In Abb. 3.17 b) ist der numerische Fit der Modellgleichung (2.46) mit Modellordnung $N_{\text{PF}} = 5$ an die normierte Spannungsantwort der Anode auf ein typisches Pulsprofil gezeigt. Offensichtlich kann das Messmodell mit den drei im Frequenzbereich vorbestimmten Beiträgen die dynamischen Halbzellpotentiale während Puls und Relaxation mit hoher Güte abbilden. Da sich nach Ablauf der definierten Relaxationszeit (hier: $T_{\text{relax}} = 15 \text{ min}$) ein nahezu konstantes Potential gegen Li/Li^+ einstellt, kann in diesem Zeitfenster von einer vernachlässigbaren Selbstentladung der Zelle und damit einer zuverlässigen Schätzung des Spannungshubs durch die differentielle Kapazität (siehe Glg. (2.47)) ausgegangen werden. Für das in Abb. 3.17 b) gezeigte Spannungsprofil ist die theoretisch minimal auswertbare charakteristische Zeitkonstante und damit die maximale Frequenz nach Glg. (2.49) zu

$$f_{\text{max}} = \frac{1}{T_p} = 25 \text{ mHz} \quad (3.3)$$

gegeben. Gleichzeitig ist f_{max} über Glg. (2.52) auch von der Abtastdauer (hier: $T_a = 0,1 \text{ s}$) abhängig:

$$f_{\text{max}} = \frac{1}{200 \cdot T_a} = 50 \text{ mHz} . \quad (3.4)$$

Demnach ist der auswertbare Frequenzbereich für das obige Spannungsprofil nach oben durch die Pulsweite T_p limitiert. Für die minimal auswertbare Frequenz ergibt sich aus der Gesamtdauer des Pulsexperiments (hier: $T_{\text{mess}} = 940 \text{ s}$) und Glg. (2.48)

$$f_{\text{min}} = \frac{1}{T_{\text{mess}}} = 1,1 \text{ mHz} . \quad (3.5)$$

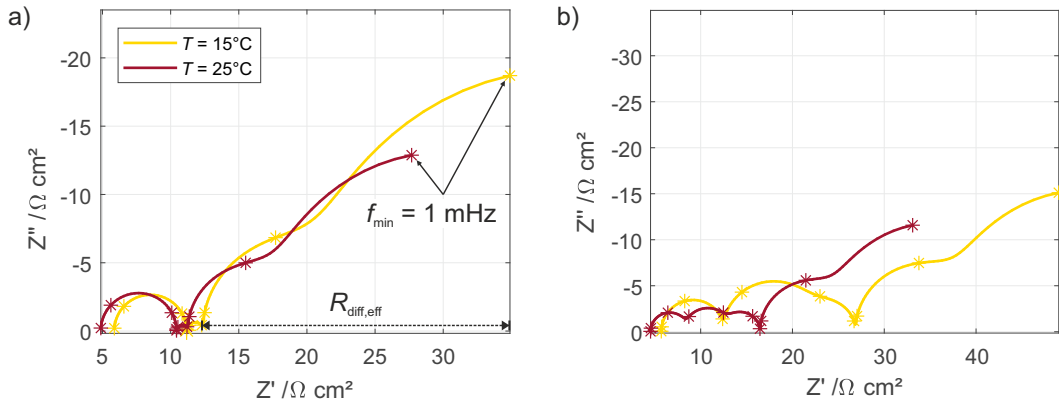


Abbildung 3.18: Rekonstruktion der im Puls-Fitting-Verfahren bei $T = 15^\circ\text{C}$ bzw. $T = 25^\circ\text{C}$ ermittelten Halbzellimpedanzen im Frequenzbereich (abzüglich differentieller Kapazität) für a) Kathode und b) Anode aus Vollzelle mit Elektrodenmaterial aus Zelle A ($\text{SOC} = 90\%$ bezogen auf die Vollzelle).

Dies bedeutet, dass der in der monofrequenten EIS festgelegte Frequenzbereich ($10^6 \text{ Hz} < f < 10^{-2} \text{ Hz}$) durch das Puls-Fitting-Verfahren nach unten mit einer Messdauer von nur 15 Minuten um mehr als eine Frequenzdekade erweitert werden kann.

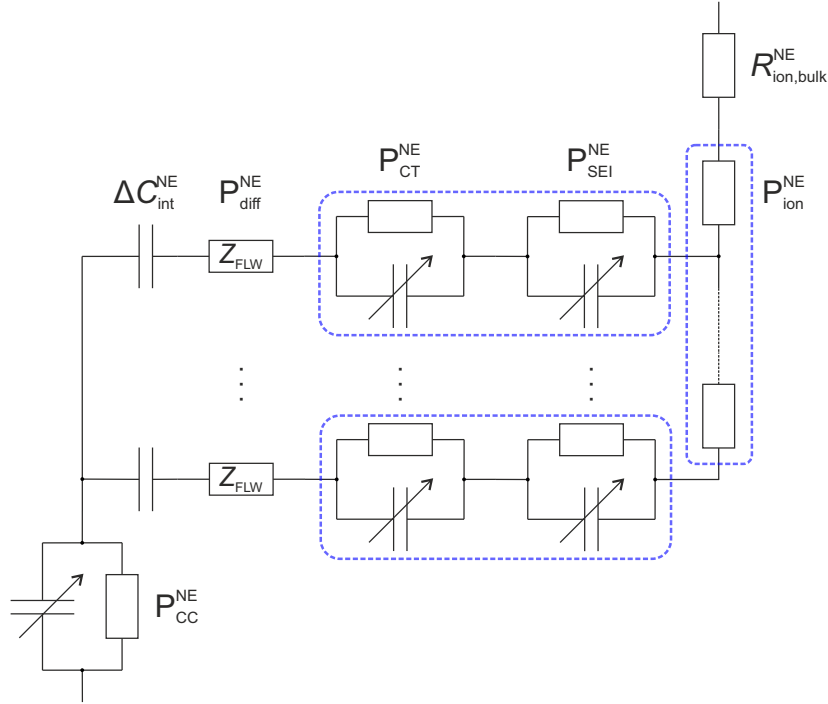
In Abb. 3.18 sind die aus dem Puls-Fitting-Verfahren bei verschiedenen Temperaturen geschätzten Impedanzen für die kathodische (Teilabbildung a)) bzw. anodische (Teilabbildung b)) Halbzelle gezeigt. Das Impedanzverhalten beider Halbzellen im Diffusionsast ist in guter Übereinstimmung mit dem in [115] zur Validierung der Puls-Fitting-Methode herangezogenen Spektrum einer kommerziellen Zelle (zwei dominierende Zeitkonstanten bis zur Grenzfrequenz 1 mHz). Aus dem Vergleich der simulierten Impedanzen von kathodischer und anodischer Halbzelle insbesondere bei reduzierten Temperaturen wird nun der exklusive Zugewinn der Identifikation aus dem Zeitbereich sichtbar: Anhand des effektiven Diffusionswiderstands $R_{\text{diff,eff}}$ (Differenz der Realteile bei minimal ausgewerteter Frequenz und Übergang zum Diffusionsast) ist unmittelbar abzulesen, dass die kathodische Halbzelle (abhängig vom Ladezustand der Vollzelle) einen signifikant höheren, durch Festkörperdiffusion bedingten Polarisationsanteil als die anodische Halbzelle aufweist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Zeitbereichsidentifikation in [169] und rechtfertigt die in der Identifikation aus dem Frequenzbereich aufgestellten Vermutungen zum Polarisationsanteil der Festkörperdiffusion in der LiFePO_4 -Kathode. Die Bestimmung der tieffrequenten Polarisationsanteile durch das vorgeschlagene, adaptierte Puls-Fitting-Verfahren stellt also eine sinnvolle, komplementäre Methode zur herkömmlichen Identifikation mittels monofrequenter Impedanzmessung dar.

3.3.4 Abgeleitete Impedanzmodelle der Halbzellen

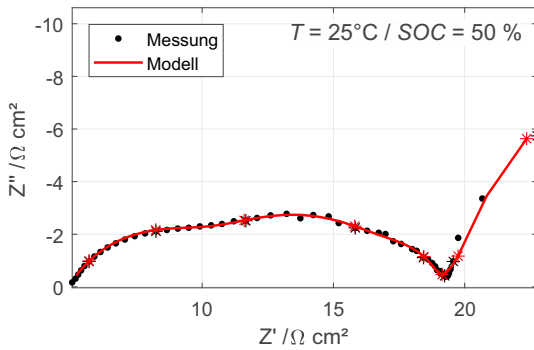
Aus der Identifikation der Polarisationsbeiträge der Elektroden aus Zelle A im Vollzellsetup in den vorherigen Abschnitten lassen sich folgende Modellvorstellungen für die vorliegende

Graphit- bzw. Eisenphosphatelektrode ableiten.

a)



b)



c)

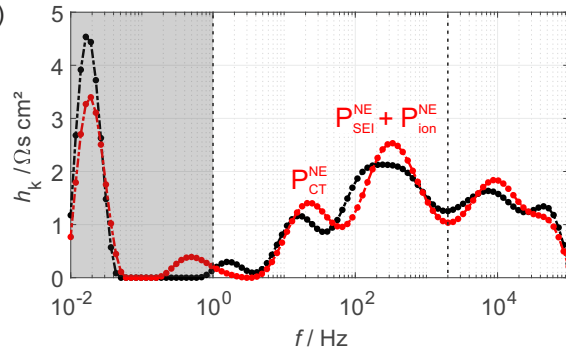


Abbildung 3.19: a) Aus DRT-Analyse abgeleitetes Leiterbahn-Impedanzmodell für die Graphitanode aus Zelle A. Die charakteristischen Verluste sind farblich hervorgehoben. b) Modellfit an flächennormierte Halbzellimpedanz ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle), c) Zugehörige Verteilungsfunktionen ($\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

Anode Entsprechend der identifizierten Polarisationsbeiträge durch Migration von Li-Spezies durch die poröse Elektrodenstruktur ist die Beschreibung der Anodenimpedanz über ein 1-Pfad-Leitermodell gerechtfertigt (Abb. 3.19 a)). Das Diffusionsverhalten wird durch die Serienschaltung eines FL-Warburg-Elementes und einer Serienkapazität (stellvertretend für die differentielle Kapazität der Elektrode) approximiert. Diese Entkopplung des Diffusions- bzw. Interkalationsmechanismus' hat sich erfahrungsgemäß bewährt, falls innerhalb des gemessenen Frequenzbereichs kein eindeutiges, rein kapazitives Verhalten (Divergenz der Impedanz in Richtung $-j\infty$) zu beobachten ist. Für die Bestimmung der Parameterwerte wird P_{ion}

(ionischer Widerstand des Elektrolyten in den Elektrodenporen) entsprechend Glgn. (2.61) bzw. (2.64) unter Annahme eines Tortuosität-zu-Porosität-Verhältnisses (abgebildet durch die MacNullin-Zahl, Glg. (2.63)) von $N_M = 10$ und einer spezifischen ionischen Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [182] bestimmt und im Fit festgehalten. Dies hat den Grund, dass die Bestimmung des Porenwiderstands bei einer großen Anzahl weiterer Parameter zu numerischen Mehrdeutigkeiten in der Parameterschätzung führen kann [139] (Abschnitt „Elektrochemische Parameteranpassung“, S. 140 ff.).

Prozess	Physikalische Interpretation	Fit	flächenspez. Widerstand / $\Omega \text{ cm}^2$
P_{ion}	Li-Migration in Elektrodenporen	-	5,0
P_{SEI}	Li-Migration durch SEI	x	6,8
P_{CT}	Ladungstransfer	x	1,6
P_{diff}	Festkörperdiffusion	x	5,6
P_{CC}	Kontaktwiderstand (Ableiter)	x	4,2

Tabelle 3.5: Identifizierte Parameterwerte für das Impedanzmodell für die Graphitanode aus Zelle A entsprechend Abb. 3.19 ($T = 25^\circ \text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle).

Die ermittelten Parameterwerte (Tabelle 3.5) lassen folgende Schlüsse zu:

- Der Effekt der Sekundärstruktur auf die Verluste durch Migration in den Elektrodenporen ist für die Graphitelektrode aus Zelle A nicht vernachlässigbar und trägt signifikant zur Gesamtpolarisation bei.
- Im Gegensatz zur Untersuchung in [136] trägt der Ladungstransfer der hier untersuchten Graphitelektrode deutlich weniger zur Polarisation bei als der Verlust durch Migration von Li-Spezies durch die SEI (bei $T = 25^\circ \text{C}$). Da es sich bei beiden um Grenzflächenprozesse mit ähnlichen Abhängigkeiten in Bezug auf Partikelmorphologie bzw. aktive Partikeloberfläche handelt, können die Unterschiede am ehesten durch abweichende Elektrolyte und/oder Additive beider Zellformate erklärt werden, die eine unterschiedliche ionische Leitfähigkeit der SEI bedingen. Das Temperaturverhalten beider Verluste ist jedoch mit [136] insofern vergleichbar, als dass $P_{\text{CT}}^{\text{NE}}$ deutlich sensitiver gegenüber Veränderungen der Umgebungstemperatur ist als $P_{\text{SEI}}^{\text{NE}}$ (siehe Abb. 3.12).

Kathode Im Gegensatz zur Anode wurde für die LiFePO_4 -Kathode in den vorherigen Abschnitten kein ausgeprägter Einfluss der Sekundärstruktur auf das Polarisationsverhalten ausgemacht. Demnach kann die Impedanz der kathodischen Halbzelle über ein serielles, nulldimensionales Impedanzmodell beschrieben werden (Abb. 3.20 a)). Dieses berücksichtigt neben dem Ladungstransferprozess insbesondere die ausgeprägten Verluste durch den Kontaktwiderstand und die Festkörperdiffusion. Dem Fit (Abb. 3.20 b)) nach zu urteilen kann die vorgeschlagene Modellstruktur die gemessene Impedanz vollständig abbilden. Dahingegen wird aus der Verteilungsfunktion (Abb. 3.20 c)) ersichtlich, dass die Anzahl der verwendeten RQ-Elemente zur Beschreibung der exakten Impedanzcharakteristik unzureichend ist, da insbe-

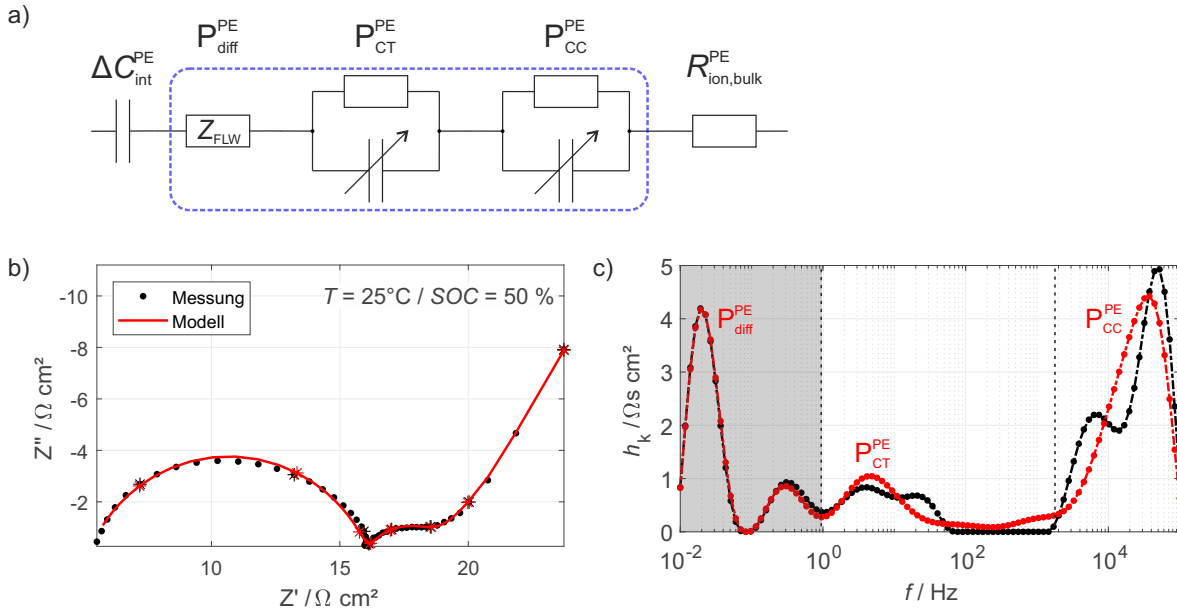


Abbildung 3.20: a) Aus DRT-Analyse abgeleitetes serielles Impedanzmodell für die LiFePO₄-Kathode aus Zelle A. Die charakteristischen Verluste sind farblich hervorgehoben. b) Modellfit an flächennormierte Halbzellimpedanz ($T = 25\text{ °C}$, $SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle), c) Zugehörige Verteilungsfunktionen ($\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

sondere das auf zwei Zeitkonstanten fußende Kontaktwiderstandsverhalten nur annähernd abgebildet wird. Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Parametervariationen jedoch keine spezifischere Aussage zur Natur dieses Kontaktwiderstandsverhaltens eröffnen, wird von der separaten Betrachtung der beiden Zeitkonstanten innerhalb des Impedanzmodells abgesehen.

Prozess	Physikalische Interpretation	Fit	flächenspez. Widerstand / $\Omega\text{ cm}^2$
P_{CC}	Kontaktwiderstand (Ableiter)	x	10,9
P_{CT}	Ladungstransfer	x	2,2
P_{diff}	Festkörperdiffusion	x	17,6

Tabelle 3.6: Identifizierte Parameterwerte für das Impedanzmodell der LiFePO₄-Kathode aus Zelle A entsprechend Abb. 3.20 ($T = 25\text{ °C}$, $SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle).

Die bestimmten Parameterwerte in Tabelle 3.6 bestätigen den insgesamt großen Einfluss des Kontakt- und Diffusionswiderstandes auf die Polarisation der kathodischen Halbzelle. Demnach kommt insbesondere der korrekten Beschreibung des Diffusionsverhaltens der LiFePO₄-Kathode eine große Bedeutung bei der Vorhersage der dynamischen Potentiale zu.

3.4 Charakterisierung des thermischen Verhaltens

Die bisherigen Untersuchungen in Kapitel 3 konzentrierten sich auf die Identifikation des elektrochemischen Verhaltens der aus den untersuchten Zellformaten entnommenen Elektroden auf Elektrodenoberfläche. Da insbesondere die zur Polarisation der Elektroden beitragenden elektrochemischen Prozesse (Migration von Li-Spezies durch SEI, Ladungstransfer) eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen (siehe Abs. 3.3.2.3), gehört zur ganzheitlichen Charakterisierung der Elektrodenoberflächen zweifelsohne die Identifikation des thermischen Verhaltens dazu. Nach [183] lässt sich die Wärmebilanz von Lithium-Ionen-Zellen unter Vernachlässigung von Mischungswärme und Wärmeerzeugung durch parasitäre Reaktionen (z.B. Selbstentladung) wie folgt beschreiben:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = \dot{Q}_{\text{irr}} + \dot{Q}_{\text{rev}} + \dot{Q}_{\text{trans}} . \quad (3.6)$$

Dabei umfasst der Term \dot{Q}_{irr} die irreversible Wärmeerzeugung durch die ohmsche Verlustleistung und Polarisation, \dot{Q}_{rev} die reversible Wärmeerzeugung durch die entropische Wärme und \dot{Q}_{trans} den Wärmeverlust durch Wärmetransport aus der Zelle. Bei Kenntnis der Zellimpedanz (siehe Abs. 3.3.2) lässt sich \dot{Q}_{irr} einfach durch

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = Z'(\omega) \cdot i^2(t) \quad (3.7)$$

abschätzen. Demnach kommt der Identifikation des reversiblen Anteils \dot{Q}_{rev} eine besondere Bedeutung zu, da dieser aus den bereits bestimmten elektrochemischen Kenngrößen nicht hervorgeht. \dot{Q}_{rev} ist über

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = \frac{T\Delta S}{zF} \cdot i(t) \quad (3.8)$$

von der Entropieänderung ΔS des Aktivmaterials bei Ein-/Auslagerung von Li-Spezies abhängig. Diese kann gemäß Abs. 2.3.1 aus der Änderung der Leerlaufspannung bei Änderung der Umgebungstemperatur bestimmt werden (potentiostatische Methode). Diese Methode ist an und für sich nicht neu und wurde bereits zahlreich auf verschiedene Materialsysteme angewendet [88–90]. Das größte Hindernis bei Anwendung der Methode auf Aktivmaterialien in Experimentalzellaufbauten stellt die Messzeit dar, denn sowohl die intrinsische Selbstentladung als auch die beschränkte Gesamtlebensdauer der Experimentalzellen erfordern eine messzeitoptimierte Auslegung der Testpläne. Zudem ist besonders bei Aktivmaterialien mit einer vergleichsweise geringen reversiblen Wärmeerzeugung (darunter fallen insbesondere die Klasse der Interkalationsmaterialien) die Auflösung der Spannungsmessung ein kritischer Aspekt, denn je nach Ladezustand bewegt sich die Potentialänderung bei schrittweiser Änderung der Umgebungstemperatur im Sub-Millivoltbereich. Aus diesem Grund wird die Methode im Rahmen dieser Arbeit speziell hinsichtlich der Messzeitreduzierung bei Anwendung auf kommerzi-

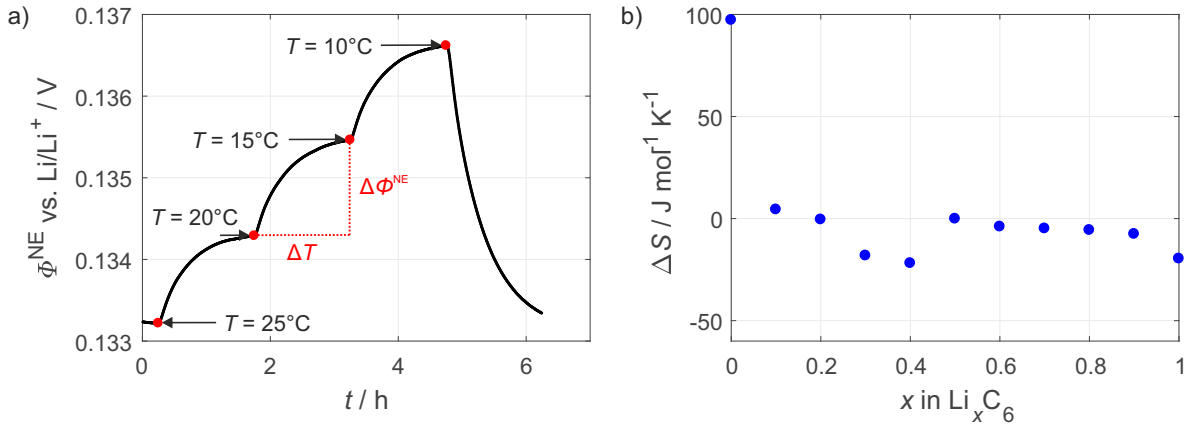


Abbildung 3.21: Potentiostatische Identifikation der Entropieänderung am Beispiel der Graphitanode aus Zelle B im Halbzellsetup: a) Änderung des gemessenen Halbzellpotentials bei stufenweiser Absenkung der Umgebungstemperatur ($\text{SOC} = 50\%$), b) Berechnete Entropieänderung in Abhängigkeit des Lithierungsgrades des Aktivmaterials.

elle Elektrodenmaterialien im Halbzellsetup optimiert. Um eine ausreichende Spannungsauf-
lösung zu erzielen, werden alle Messungen durch eine 24-Bit Spannungsmessung am Keysight
34970A (siehe Abs. 3.2.2) ergänzt.

In Abb. 3.21 a) ist das Potentialprofil einer Graphitelektrode aus Zelle B im Halbzellsetup
bei stufenweiser Änderung der Umgebungstemperatur gezeigt. Die Entropieänderung geht
nach Glg. (2.26) direkt aus der differentiellen Änderung des Ruhepotentials der Halbzelle bei
einer differentiellen Änderung der Umgebungstemperatur hervor. Da letztere bedingt durch
die thermische Zeitkonstante bei Änderung der Temperatur in der Klimakammer eine gewisse
Zeitverzögerung aufweist, stellt sich ein stabiles Ruhepotential bei der Folgetemperatur erst
nach einer bestimmten Wartezeit ein. In [184] (S. 37) wurde ein Kriterium vorgeschlagen, um
die Wartezeit entsprechend der gewünschten Genauigkeit des Entropieterms $\epsilon_{\Delta S}$ einzustellen,
und somit den Einfluss von überlagerter Relaxation auf die Messung der Reaktionsentropie
minimieren zu können:

$$\frac{\partial \Phi^{NE}}{\partial t} \leq \frac{\epsilon_{\Delta S} \cdot \Delta T}{\Delta t_{\text{mess}}} \quad (3.9)$$

Der linke Term in Glg. (3.9) gibt dabei die differentielle Potentialänderung in der Wartephase
an, während der rechte die mit $\epsilon_{\Delta S}$ gewichtete Änderung der Temperatur ΔT innerhalb der
festgelegten Wartezeit Δt_{mess} beschreibt. Für die in Abb. 3.21 a) gezeigten Messdaten lässt
sich für $\partial \Phi^{NE} / \partial t$ ein Wert von $72 \mu\text{V/h}$ bestimmen, was den in der Literatur empfohlenen Wert
von 1 mV/h ([185], Kapitel 5) deutlich unterschreitet. Aus diesem Grund ist die eingehaltene
Wartezeit von $\Delta t_{\text{mess}} = 1,5 \text{ h}$ für die Quantifizierung der Entropieänderung in den Halbzellen
ein sinnvoller Kompromiss aus Messgüte und Zellalterung.

Da die Entropieänderung nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich als unabhängig von

Temperaturintervall / °C	25...20	20...15	20...15
$\frac{\Delta\Phi^{\text{NE}}}{\Delta T}$ / mV K ⁻¹	-0.214	-0.235	-0.231

Tabelle 3.7: Effektive Potentialänderung der Graphithalbzelle während Entropiemessung in Abhängigkeit des untersuchten Temperaturintervalls.

der Temperatur angesehen werden kann, werden zur Bestimmung insgesamt drei Temperaturinkremente im Intervall [10°C, 25°C] betrachtet (siehe Tabelle 3.7). Die Unterschiede der Potentialänderungen in verschiedenen Temperaturbereichen fallen zwar verhältnismäßig gering aus. Für eine ganzheitliche Bestimmung der Entropieänderung in dem für die Anwendung in Modellen relevanten Temperaturbereich können diese Unterschiede dennoch einen Unterschied machen. Demnach kann die Entropiebestimmung in bis zu drei Temperaturintervallen wiederum als Kompromiss zwischen Messaufwand und Informationszugewinn verstanden werden. Die aus der Änderung der Halbzellpotentiale bestimmten, ladezustandsabhängigen Entropieänderungen der Graphitanode aus Zelle B für das Temperaturinkrement 25°C...20°C sind in Abb. 3.21 b) dargestellt. Die Werte sind in exzellenter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [89] und können daher als Richtwert für die reversible Wärmeerzeugung in Modellen herangezogen werden.

3.5 Bewertung und Zusammenfassung

Die Modellierung und Simulation des elektrochemischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf Halbzellpotentialen setzt eine Identifikation und Quantifizierung der relevanten elektrochemischen Größen (Leerlaufpotentiale der einzelnen Elektroden, Halbzellimpedanzen, etc.) voraus. Zu diesem Zweck wurde in Kapitel 3 eine ganzheitliche Identifikationsroutine basierend auf den folgenden Teilschritten erarbeitet und erfolgreich auf Elektrodenmaterial aus zwei kommerziellen Zellen angewendet:

1. Disassemblierung der Ursprungszellen und Präparation der extrahierten Elektroden (Abs. 3.1)
2. Rückbau der Elektroden in Dreielektrodengehäuse mit für die jeweilige Anwendung optimierten Zellstapeln und Referenzelektroden (Abs. 3.2)
3. Charakterisierung des Leerlauf- und Impedanzverhaltens der Halbzellen unter Zuhilfenahme fortgeschrittener Identifikationsmethoden wie der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und Puls-Fitting (Abs. 3.3.1 bzw. 3.3.2)
4. Entwicklung physikalisch motivierter Halbzellmodelle basierend auf den in 3. identifizierten ratenlimitierenden elektrochemischen Prozessen (Abs. 3.3.4)

Dabei stellt die Identifikation der Impedanzcharakteristik von kommerziellem Elektrodenmaterial in einem für Impedanzmessungen ausgelegten Dreielektrodengehäuse (EL-Cell®ECC-

PAT-Core) und die damit verbundene Optimierung des Zellstapels und der Referenzelektroden eine signifikante Weiterentwicklung der bis dato weitläufig verwendeten Methoden dar. So konnten die wesentlichen, für die Impedanzcharakteristik der Halbzellen verantwortlichen elektrochemischen Prozesse identifiziert und der Einfluss wichtiger Betriebs- und Zustandsparameter (Temperatur, Ladezustand) auf die elektrochemischen Prozesse quantifiziert werden. Darüber hinaus ermöglichte die Impedanzanalyse basierend auf Leitermodellen Rückschlüsse auf den Einfluss struktureller und morphologischer Parameter der Aktivmaterialien bzw. Elektroden (Partikelgrößen, Porenvolumen, Verdichtungsgrad) auf die elektrochemische Impedanz. In den Folgekapiteln werden die identifizierten Kenngrößen für die Parametrierung von Alterungsmodellen und Modellen zur Echtzeitvorhersage von Lithium-Metallabscheidung herangezogen.

4 Modellgestützte Diagnose von Alterungseffekten

In den folgenden Abschnitten werden modellgestützte Verfahren zur zerstörungsfreien Diagnose und Analyse von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Zellen behandelt. Dabei besteht ein Teil aus der Analyse und kritischen Bewertung bekannter Verfahren und der Erweiterung dieser um neue, bisher nicht betrachtete Aspekte.

Dazu zählen die mechanistische Betrachtung thermodynamischer Alterung aus der Überlagerung der Halbzellpotentiale und deren Erweiterung zu ladezustandsabhängigen Effekten (Abs. 4.2). Darüber hinaus werden neue Verfahren vorgeschlagen und an Labormessreihen validiert, so z.B. die Diagnose und Prognose kinetischer Alterung über die Kopplung eines makroskopischen Zellmodells und einer parametrischen Darstellung der DRT (Abs. 4.3). Die Erkenntnisse der ersten beiden Abschnitte werden für die Entwicklung eines gekoppelten thermodynamisch-kinetischen Alterungsmodells verwendet (Abs. 4.4). Ein Überblick über die im Rahmen dieses Kapitels vorgestellten Methoden findet sich in Abb. 4.1. Es sei erwähnt, dass alle in diesem Kapitel entwickelten Methoden sowohl in der retrospektiven Alterungsanalyse als auch in der Vorhersage von Alterungseffekten Verwendung finden können.

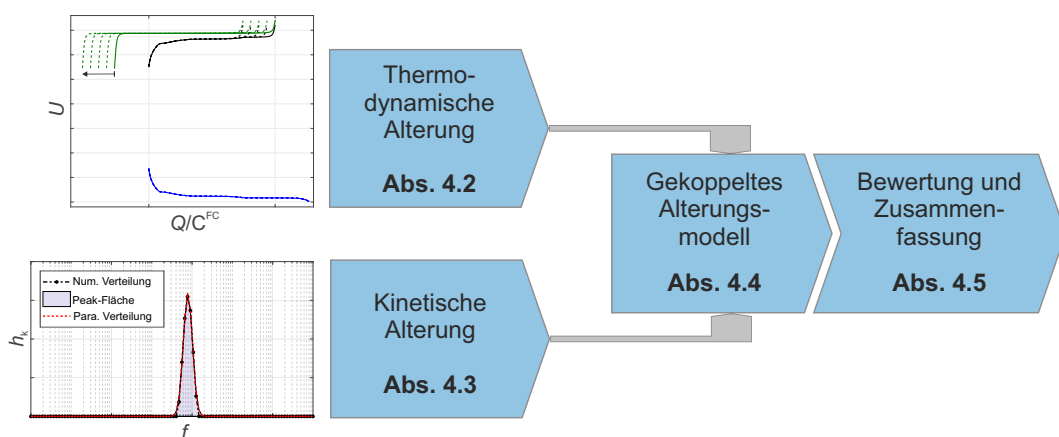


Abbildung 4.1: Übersicht der in Kapitel 4 entwickelten Methoden zur Alterungsdiagnose von Lithium-Ionen-Zellen.

4.1 Stand der Technik

Die zerstörungsfreie Diagnose von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Zellen stellt aufgrund der vielseitigen, oft pfadabhängigen Alterungsprozesse (vgl. Abs. 2.2) eine große Herausforderung dar. Desweiteren stehen in der zerstörungsfreien Diagnose ausschließlich nicht-destruktive Messgrößen (elektrische Messgrößen wie Strom bzw. Spannung, thermische Größen wie Oberflächentemperatur [186, 187], optische Messgrößen aus Laser- [188, 189] oder Tomographiemethoden [190, 191] und ggf. mechanische Messgrößen wie Dickenänderung [192–195]) zur Verfügung, deren Interpretation sich ohne zusätzliche analytische oder Post-Mortem-Methoden [80, 150, 196–206] schwierig gestalten kann. Da sich die in Kapitel 4 entwickelten Methoden auf die Veränderung des elektrischen Verhaltens der Zellen beziehen, soll daher im Folgenden auf die aus der Literatur bekannten, auf elektrischen Messgrößen basierenden Methoden und Modelle eingegangen werden.

Kapazitätsverlust

Der (relative) Kapazitätsverlust (KV) ist der am weitesten verbreitete und häufigsten genutzte Indikator für Zellalterung [207–211]. Um diesen zu quantifizieren, wird die Zelle nach einem vorangehenden, vollständigen Ladevorgang mit einem bestimmten Protokoll entladen. Die ermittelte Entladekapazität wird anschließend auf die zum Zeitpunkt $t = t_0$ bestimmte bezogen:

$$C_{\text{verlust,rel}}(t) = \frac{C_{\text{verlust}}(t)}{C_0} = \frac{C(t) - C(t = t_0)}{C(t = t_0)} . \quad (4.1)$$

Die relative Restkapazität der Zelle $C_{\text{rest,rel}}$ ergibt sich zu:

$$C_{\text{rest,rel}}(t) = 1 - C_{\text{verlust,rel}}(t) . \quad (4.2)$$

Obwohl die Schätzung des Alterungszustands über die Restkapazität mathematisch und methodisch einfach ist, haften dem Verfahren mehrere Nachteile an:

- *Einfluss des Lade-/Entladeprotokolls auf die bestimmte Restkapazität:* Die zu bestimmenden Werte für $C(t)$ bzw. C_0 für verschiedene Zellformate und zu verschiedenen Alterungszuständen hängt entscheidend vom applizierten Lade-/Entladeprotokoll ab. Insbesondere der vorangehende Ladevorgang entscheidet über die nachfolgend bestimmte Entladekapazität. Dieser muss daher unter genormten Bedingungen (CCCV Protokoll mit niedriger bis mittlerer C-Rate, Raumtemperatur, Ladeschlussspannung und Abbruch der CV-Phase gegebenenfalls nach Datenblatt) erfolgen. Anderenfalls ist die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Zellen bzw. Chargen nicht gegeben. Zwar existieren eine Reihe standardisierter Testverfahren [212, 213]. Diese unterscheiden sich mitunter

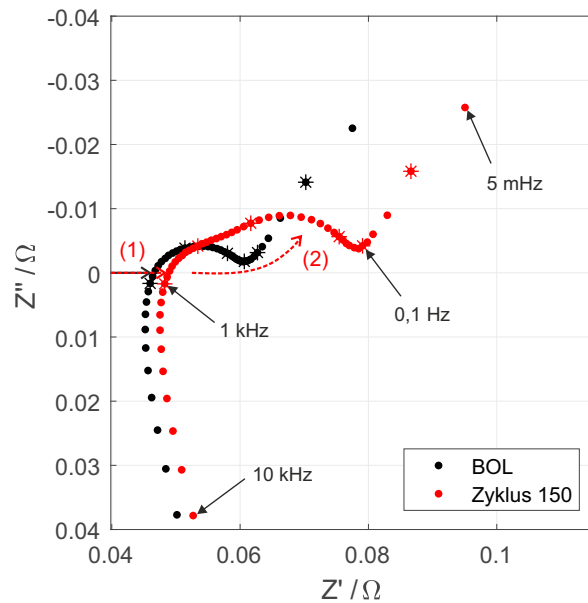


Abbildung 4.2: Gemessene Impedanz von Zelle B im neuen und gealterten Zustand ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die gealterte Impedanz wurde nach einem zyklischen Alterungsexperiment bei $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgezeichnet.

jedoch stark und decken spezielle Anwendungsfälle ab. Dadurch besteht in der Anwendung oftmals kein Konsens bei der Auswahl eines bestimmten Lade-/Entladeprotokolls.

- *Physikalische Interpretierbarkeit:* Die Aussagekraft des Kapazitätstests ist von Grund auf dadurch geschmälert, dass die Restkapazität keinen unmittelbaren Rückschluss auf die den KV bedingenden Alterungsprozesse zulässt. Das liegt vor allem daran, dass die Kapazitätsmessung weder eine räumliche noch zeitliche Auflösung besitzt.

Damit lässt der KV ohne zusätzliche Informationen über die Restkapazität der Einzelelektroden bzw. die Elektrodenbalancierung (siehe Abs. 4.2) eine ausschließlich phänomenologische Bewertung des Alterungszustands der Zellen zu.

Innenwiderstandsanstieg

Ein weiterer wichtiger Indikator zur Beurteilung des Alterungsverhaltens der Zellen stellt der Innenwiderstandsanstieg (IWA) dar. Bei der Bestimmung des Innenwiderstands muss zwischen der Bestimmung des effektiven Widerstands aus dem Zeitbereich (z.B.: 10-Sekunden [214], 17-Sekunden [215] bzw. 30-Sekunden Widerstand [216]) und des komplexen Widerstands ($\hat{=}$ elektrochemische Impedanz) im Frequenzbereich unterschieden werden. Beide Verfahren sollten bei korrekter Signalformung und -verarbeitung denselben Widerstandsbetrag ausweisen. Jedoch ist die Bestimmung und Darstellung im Frequenzbereich ein etabliertes Verfahren und fand daher auch schon bei der Identifikation der Polarisationsbeiträge der Halbzellen in Abs. 3.3.2 Verwendung.

Obwohl es sich bei der Impedanzspektroskopie um ein etabliertes Verfahren zur Identifikation elektrochemischer Prozesse in Lithium-Ionen-Zellen handelt [97], existieren bisher verhältnismäßig wenige Arbeiten über die Anwendung der Methode als Werkzeug zur systematischen Beschreibung von Zellalterung [197, 198, 217–225]. Der Beitrag von Tröltzsch et al. [217] kann als einer der ersten angesehen werden, denn hier wurden die Veränderungen des Impedanzspektrums im Laufe der Zellalterung (siehe Abb. 4.2) erstmalig beschrieben und über den Fit an ein Leitermodell quantifiziert:

- *Vergrößerung des ohmschen Offsets R_0* (Effekt (1) in Abb. 4.2): Im Verlauf der Zellalterung kommt es in vielen Fällen zu einer Rechtsverschiebung des Spektrums in Richtung höherer Realteile. Diese kann nach Glg. (3.1) und den Ausführungen in Abs. 3.3.2 z.B. ein Effekt der Verringerung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit durch Dissoziation des Elektrolyten sein.
- *Vergrößerung der Halbkreisbögen der Ladungstransferprozesse* (Effekt (2) in Abb. 4.2): Ein weiterer oft beobachteter Effekt ist die Vergrößerung der Halbkreisbögen im Polarisationsbereich der Impedanz. Der Identifikationsroutine in Kapitel 3 folgend kann diese Veränderung durch eine Vergrößerung der Ladungstransferwiderstände oder die Entstehung bzw. Wachstum von Deckschichten (z.B. der SEI) bedingt sein.
- *Vergrößerung des Warburg-Koeffizienten*: In [217] wurde außerdem eine Vergrößerung des Warburg-Koeffizienten (bei Annahme semi-infiniter Diffusion) beobachtet und als eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten im Laufe der Alterung gedeutet.
- *Verkleinerung der effektiven Elektrodenfläche*: Durch den Fit an das Leitermodell wurde außerdem eine Verringerung der effektiven Elektrodenfläche diagnostiziert. Diese könnte nach [217] dem Verlust der elektrochemischen Aktivität bestimmter Elektrodenteile geschuldet sein.

In [222] wurden diese Erkenntnisse auf großformatige Zellen übertragen und um die Analyse der SOC- und Temperaturabhängigkeit des Innenwiderstands von frischen und gealterten Zellen erweitert. So konnte gezeigt werden, dass sich Alterungseffekte in unterschiedlichen SOC- und Temperaturbereichen unterschiedlich stark bemerkbar machen und daher bei der Zellauslegung besondere Berücksichtigung finden müssen.

Die Diagnose des Alterungsverhaltens der Zelle basierend auf dem Alterungsverhalten der einzelnen Elektroden/Halbzellen wurde erstmals in [221] bzw. [223] über die Impedanzanalyse von aus gealterten LiFePO_4 /Graphit-Zellen extrahiertem Elektrodenmaterial demonstriert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Alterungsverhalten der Zelle in großem Maß vom Alterungsverhalten der einzelnen Elektroden abhängt. Im konkreten Fall wurde eine Impedanzhöhung sowohl der LiFePO_4 -Kathode als auch der Graphitanode diagnostiziert und auf Abscheidungsprodukte in den Elektrodenporen und Aktivmaterialverlust (Kathode) bzw. SEI-Bildung und Aktivmaterialverlust (Anode) zurückgeführt [221]. Stiaszny et al. [197, 198] übertrugen die Methode auf kommerzielle Zellen mit einer NMC/LMO-Blend-Kathode und

fanden eine Impedanzerhöhung der Kathode, wohingegen die Impedanz der Graphitanode einen rückläufigen Trend zeigte. Begründet wurde die Beobachtung durch die Auslösung von Mangan aus dem LMO-Aktivmaterial [197].

Darüber hinaus finden sich in der Literatur einige modellbasierte Ansätze, die das Alterungsverhalten von Elektroden auf die der Impedanz unterliegenden elektrochemischen Parameter zurückführen [218–220, 225]. In [219] wurde ein physikalisch motiviertes ESB-Modell vorgeschlagen, mithilfe dessen das veränderte Impedanzverhalten von NCA-Kathoden aus gealterten Zellen der Erhöhung des Kontaktwiderstandes von Aktivmaterial und Ableiter zugeschrieben werden konnte [218]. Gleichzeitig wurde jedoch darauf hingewiesen, dass auch die Anpassung anderer Modellparameter zu einem ähnlichen Ergebnis geführt hätte. In [225] wurde untersucht, inwieweit sich die Elektrodenalterung über die Veränderung verschiedener Modellparameter in einem 2-Pfad-Leitermodell abbilden lässt. Dabei wurde gezeigt, dass sich wesentliche Änderungen im Polarisationsbereich der Elektrode nur durch eine Vergrößerung der Modellwiderstände in den Interkalationspfaden ergeben. Gleichzeitig wurde demonstriert, dass sich die Anpassung der Parameter im elektrischen bzw. ionischen Pfad hauptsächlich in einer Änderung des ohmschen Offsets bemerkbar macht. In dieser Studie wurde jedoch ein stark vereinfachtes ESB zugrunde gelegt, das die genaue Zuordnung der Impedanzänderung zu den zugehörigen elektrochemischen Prozessen erschwert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bisherigen Untersuchungen noch sehr viel Interpretationsspielraum in Bezug auf die räumliche und zeitliche Zuordnung der durch Alterung beeinflussten Prozesse auf die veränderte Impedanzcharakteristik zulässt. Eine Möglichkeit zur Etablierung dieser Zuordnung und einer daraus abgeleiteten Alterungsdiagnostik soll in Abs. 4.3 vorgestellt werden.

Korrelation von Kapazitätsverlust und Innenwiderstandsanstieg

In der Literatur blieb es nicht unbeobachtet, dass KV und IWA auf Zellebene nicht als voneinander unabhängige Prozesse betrachtet werden können, sondern sich gegenseitig bedingen [214, 216, 226–229].

Über die Korrelation beider wird jedoch nach wie vor lebhaft diskutiert: Während [226] pauschal über einen proportionalen Zusammenhang von KV und IWA gesprochen wird, kamen andere Untersuchungen zum Ergebnis, dass insbesondere die Umgebungstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Korrelation von KV und IWA besitzt [214, 216, 228, 229]. So konnte in [214] gezeigt werden, dass zyklische Alterung bei tiefen Temperaturen zu einem gegenüber dem IWA überproportionalen KV führt, und umgekehrt, dass Hochtemperaturalterung einen überproportionalen IWA bedingt. Diese Beobachtung wurde in schwächerer Ausprägung auch in [216] gemacht, wobei der IWA bei Raumtemperatur vernachlässigbar gering ausfiel. Andere Untersuchungen kamen zu einem noch differenzierteren Ergebnis, dass der ohmsche Offset der Impedanz hauptsächlich mit der Alterung in Ruhe, der Polarisations- und Diffusionsanteil der Impedanz hingegen hauptsächlich mit dem Ladedurchsatz im zykli-

schen Betrieb korreliert [227]. Aus diesen Ausführungen kann geschlossen werden, dass das Zusammenspiel von KV und IWA bisher kaum verstanden ist, und vor allem wie das individuelle Alterungsverhalten der Halbzellen das Zusammenspiel beider Alterungsindikatoren beeinflusst. Insbesondere in Bezug auf letzteren Punkt stellt das in Abs. 4.4 vorgestellte, gekoppelte Alterungsmodell einen neuen mechanistischen Beschreibungsansatz zur Korrelation von KV und IWA auf Vollzellebene dar.

Modellierung des Alterungsverhaltens

In Bezug auf die Modellierung des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Zellen muss ähnlich wie bei der Modellierung des elektrochemischen Verhaltens (Abs. 2.4) zwischen physikochemischen Ansätzen, z.B. Modifikationen der Porösen-Elektroden-Theorie [40, 47, 63, 69, 230–233], und phänomenologischen, datengetriebenen Modellen [234–236] unterschieden werden. Erstere bilden die Veränderungen des Zellverhaltens durch eine Veränderung der Modellparameter, z.B. durch einen zusätzlichen Überspannungsbeitrag durch Migration von Li-Spezies durch die zunehmend dicker werdenden Deckschichten, ab. Dahingegen basieren letztere auf der Lebensdauerprognose über empirische Modellgleichungen, z.B. der Beschreibung des SEI-Wachstums in kalendarischer Alterung über eine \sqrt{t} -Abhängigkeit. Physikochemische Alterungsmodelle bieten zwar eine physikalisch motivierte Alterungsvorhersage, bedingen jedoch noch mehr als die entsprechenden elektrochemischen Modelle eine aufwendige Parametrierung und rechenintensive Implementierung. Dahingegen beschreiben phänomenologische Modelle das Alterungsverhalten ausschließlich basierend auf experimentellen Beobachtungen und sind daher nur eingeschränkt auf unbekannte Alterungsszenarien übertragbar.

Zu den physikochemischen und phänomenologischen Ansätzen gesellen sich zunehmend semi-phänomenologische, mechanistisch motivierte Modelle. Diese bilden das Alterungsverhalten der Zelle über die Superposition künstlich gealterter Halbzellkennlinien ab [237–242]. Als Vorreiter dieser Methodik sei die Arbeitsgruppe um Dr. Matthieu Dubarry erwähnt, die bereits 2006 ein Verfahren zur Quantifizierung von Lithiumverlust (engl.: *Loss of Lithium Inventory*, LLI) bzw. Aktivmaterialverlust (engl.: *Loss of Active Material*, LAM) basierend auf pOCV-Datensätzen und inkrementeller Kapazitätsanalyse (engl.: *Incremental Capacity Analysis*, ICA) vorstellte [243]. Darin wird die veränderte ICA-Charakteristik der gealterten Zelle über die ICA-Charakteristik der einzelnen Elektroden bei Verschiebung und Schrumpfung der darunterliegenden Halbzellkennlinien abgebildet. Eine Rechts- bzw. Linksverschiebung der ICA-Peaks wird als IWA gedeutet, wohingegen der Rückgang der Fläche unter den Peaks auf eine Kapazitätsabnahme in den Zweiphasenregionen der jeweiligen Halbzelle hindeutet [244–248]. Dieser Modellierungsansatz stützt sich auf die Vorteile phänomenologischer Modelle, z.B. der einfachen mathematischen Beschreibung und kosteneffizienten Implementierung. Im Gegensatz zu letzteren (Abs. 4.1) eröffnet er jedoch eine deutlich tiefer gehende Beschreibung des Degradationsverhaltens der Vollzelle auf Basis der Alterungscharakteristik der Halbzellen. Das in [237] vorgestellte Modell bildet die Grundlage für die weiterführenden Betrachtungen

in Abs. 4.2.

4.2 Thermodynamische Alterung

In den folgenden Ausführungen wird das Alterungsverhalten der untersuchten Zellen in Bezug auf den Einfluss der Alterungsprozesse auf das thermodynamische Verhalten bzw. kinetische Zellverhalten differenziert. Die *thermodynamische Alterung* wird dabei über die Veränderung des Ruhespannungsverhaltens der Zelle abgebildet, wohingegen die veränderte Impedanzcharakteristik der Zelle als Indikator für die *kinetische Alterung* herangezogen wird.

Dieser erste Abschnitt behandelt die thermodynamische Alterung von Batteriezellen. Diese wird über ein an [237] angelehntes Alterungsmodell abgebildet, das die Veränderung des Leerlaufspannungsverhaltens aus der Überlagerung künstlich gealterter Halbzellprofile synthetisiert. Ausgangspunkt für die Entwicklung des Modells stellt die Bestimmung der Elektrodenbalancierung dar (Abs. 4.2.1). Darauf aufbauend werden die wichtigsten Degradationsmoden des Modells, der Verlust von zyklisierbarem Lithium bzw. der Verlust von Aktivmaterial, und deren Einfluss auf die Elektrodenstöchiometrie eingeführt (Abs. 4.2.2). Das entwickelte Alterungsmodell wird anschließend um den Einfluss ladezustandsabhängiger Alterungseffekte erweitert (Abs. 4.2.3). Wesentliche Inhalte von Abs. 4.2 wurden im begutachteten Artikel [249] veröffentlicht.

4.2.1 Bestimmung der Elektrodenbalancierung

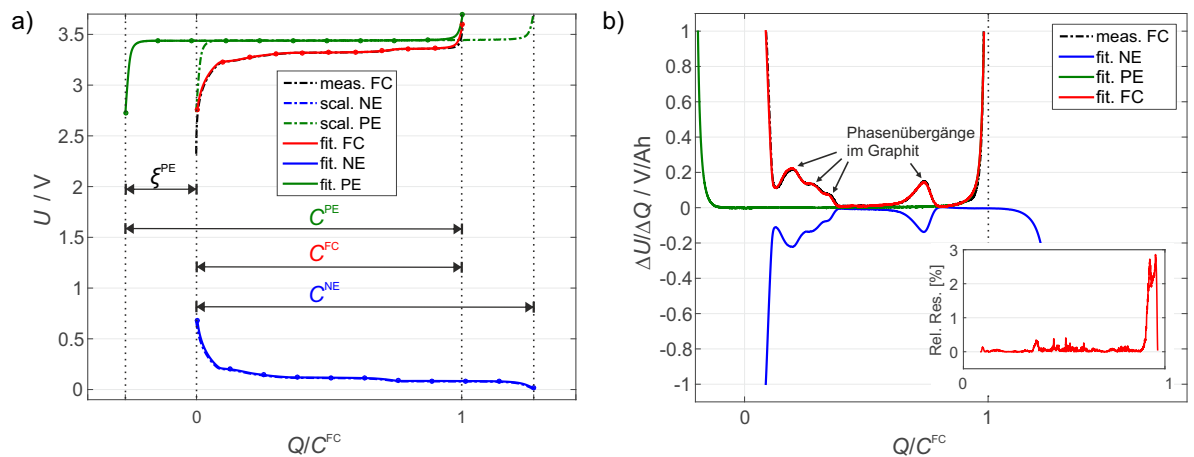


Abbildung 4.3: Bestimmung der Elektrodenbalancierung durch Superposition der Halbzell-Ruhepotentialkennlinien: a) Ladezustandsbereiche von Kathode, Anode und Vollzelle, b) Fit in inkrementeller Darstellung: Die Phasenübergänge der der Graphitanode sind an den lokalen Maxima bzw. Sattelpunkten im Vollzellprofil abzulesen.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Alterungsmodell basiert auf der synthetischen Anpassung der Elektrodenstöchiometrie ausgehend vom Neuzustand der Zelle. Die Stöchiometrie

im Neuzustand ist durch die Elektrodenbalancierung vorgegeben, die bereits in Abs. 2.3.1 eingeführt worden ist. Letztere hängt von den flächenspezifischen Kapazitäten beider Elektroden, dem Anteil elektrochemisch aktiver Fläche an der Gesamtfläche der Elektroden und dem initialen Kapazitätsverlust in der Zellformierung ab. Erstere lassen sich aus dem Ladedurchsatz der in Abs. 3.3.1 mittels pOCV-Verfahren aufgenommenen Ruhepotentialkennlinien und der Elektrodenfläche im Experimentalzellgehäuse ($A_{\text{exp}} = 2,54 \text{ cm}^2$) abschätzen:

$$C_{\text{spez}}^* = \frac{C_{\text{exp}}^*}{A_{\text{exp}}}, \quad (4.3)$$

wobei $* \in \{\text{PE}, \text{NE}\}$ stellvertretend für die kathodische bzw. anodische Halbzelle steht. Der Anteil der elektrochemisch aktiven Fläche der jeweiligen Elektrode in der kommerziellen Zelle ist schwieriger abzuschätzen, da die genaue Anordnung der doppelseitig beschichteten Elektrodenbahnen im spiralförmig gewundenen Elektrodenwickel nach der Elektrodenextraktion nicht mehr bestimmt werden kann. In [150] findet sich eine schematische Abbildung des Elektrodenwickels (Abb. 1 b)) des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zelltyps A. Dieser ist zu entnehmen, dass der letzten Anodenwindung und einem kurzen Abschnitt in der Zellmitte keine Kathodenbeschichtung gegenübersteht. Diese Anteile der physikalischen Fläche sind elektrochemisch inaktiv und müssen für die Bestimmung der Elektrodenbalancierung daher abgezogen werden. Dies kann durch einen dimensionslosen Faktor $\kappa^* \in [0;1]$ wie folgt abgebildet werden:

$$A_{\text{kom,tat}}^* = \kappa^* \cdot A_{\text{kom,phys}}^*. \quad (4.4)$$

Die zu erwartende Kapazität der Einzelelektroden in der kommerziellen Zelle berechnet sich aus dem Verhältnis von A_{exp} und $A_{\text{kom,tat}}^*$ wie folgt:

$$C_{\text{kom,tat}}^* = C_{\text{exp}}^* \cdot \frac{A_{\text{kom,tat}}^*}{A_{\text{exp}}} = C_{\text{spez}}^* \cdot A_{\text{kom,tat}}^*. \quad (4.5)$$

Um die Elektrodenbalancierung zu bestimmen, müssen die Kapazitätsfenster der über Glg. (4.5) bestimmten Kapazitäten der Einzelelektroden mit dem Kapazitätsfenster der Vollzelle abgeglichen werden (Abb. 4.3 a)). Dazu werden die Ruhepotentialkennlinien von Kathode und Anode so gegeneinander verschoben, dass die Differenz der Ruhepotentiale der Halbzellen im gesamten Ladezustandsbereich mit der Leerlaufspannung der Vollzelle übereinstimmt. In der folgenden Notation werden die Ladezustandsbereiche der Halb- und Vollzellen mit Q^* bezeichnet¹. Um Q^{PE} und Q^{NE} auf Q^{FC} abzugleichen, wird in dieser Arbeit auf die inkrementelle Darstellung der Vollzellspannung übergangen (Abb. 4.3 b)):

$$\left. \frac{\Delta U}{\Delta Q} \right|_{\text{FC}} = \left. \frac{\Delta \Phi}{\Delta Q} \right|_{\text{PE}} - \left. \frac{\Delta \Phi}{\Delta Q} \right|_{\text{NE}}. \quad (4.6)$$

¹**Fett** hervorgehobene Ausdrücke bezeichnen in dieser Arbeit vektorielle Größen.

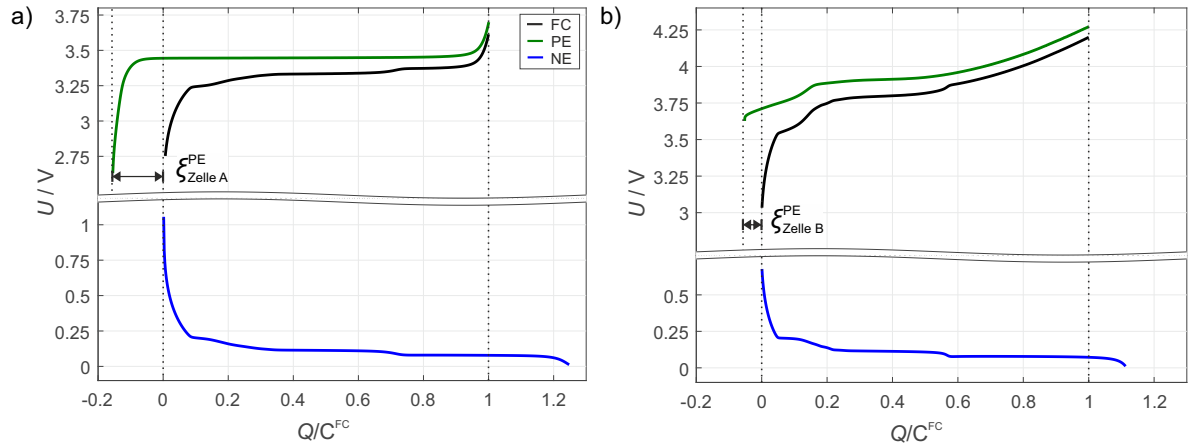


Abbildung 4.4: Vergleich der Zellbalancierungen von a) Zelltyp A bzw. b) Zelltyp B: Zelltyp A (Hochleistungsauslegung) besitzt eine deutlich größere, während der Zellformierung irreversibel umgesetzte Lithiummenge ξ^{PE} als Zelltyp B (Hochenergieauslegung). Darüber hinaus ist die Überschusskapazität von Zelle A am rechten Rand des Ladezustandsbereiches deutlich größer.

Diese ist der nominellen Darstellung vorzuziehen, da die Phasenübergänge der Halbzellen damit deutlich hervortreten [250–253]. Der Abgleich der inkrementellen Halbzellkennlinien auf die inkrementelle Vollzellkennlinie ist durch folgende Kostenfunktion beschrieben:

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\left. \frac{\Delta U}{\Delta Q} \right|_{\text{meas}}^{\text{FC}} - \left. \frac{\Delta U}{\Delta Q} \right|_{\text{sim}}^{\text{FC}} \right)^2. \quad (4.7)$$

Hier bezeichnet i den i -ten Eintrag in den gemessenen und simulierten inkrementellen Spannungsprofilen der Vollzelle. Die Verschiebungsoperation, die zur Anpassung der Ladezustandsbereiche der Halbzellen von Schritt $k - 1$ auf Schritt k führt, lässt sich durch

$$Q_k^* = Q_{k-1}^* \pm \xi^* \quad (4.8)$$

ausdrücken, wobei der Verschiebungsoperator ξ^* den durch die Zellformierung verursachten Verlust zyklisierbaren Lithiums LLI (in Ah) beschreibt.

In Abb. 4.4 sind die der obigen Methodik folgend bestimmten Zellbalancierungen für Zelltyp A bzw. Zelltyp B miteinander verglichen. Offensichtlich hat die Zellauslegung einen deutlichen Einfluss auf die Zellbalancierung, denn sowohl der Anodenüberschuss als auch der irreversible Kapazitätsverlust bedingt durch die Zellformierung ξ^{PE} sind bei Zelltyp A (Hochleistungszelle) deutlich stärker ausgeprägt als bei Zelltyp B (Hochenergiezelle). Diese Beobachtung lässt sich mit dem in Abs. 3.3.2.5 untersuchten Verhältnis der Ladungstransferwiderstände bzw. dem Vergleich der Mikrostrukturen beider Zelltypen korrelieren. Die Anode aus Zelle B weist ein deutlich größeres Partikelvolumen bei gleichzeitig kleinerem Porenvolumen auf. Der im Vergleich größere Kapazitätsverlust von Zelltyp A in der Zellformierung lässt sich damit auf

die exponierte Anodenoberfläche zurückführen, die bei Zelle A deutlich größer als bei Zelle B ausfällt.

4.2.2 Leerlaufkennlinien-basiertes Alterungsmodell

Die im vorherigen Abschnitt identifizierte Zellbalancierung stellt die Grundlage für das im Folgenden vorgestellte thermodynamische Alterungsmodell dar. Darin wird die Alterung der Vollzelle durch eine Anpassung der Ladezustandsbereiche Q_{k-1}^{PE} bzw. Q_{k-1}^{NE} abgebildet, wobei die Potentialvektoren Φ^* beider Halbzellen erhalten bleiben. Der veränderte Ladezustandsbereich der Vollzelle (Q_k^{FC}) und damit das veränderte Leerlaufspannungsverhalten resultiert aus der Superposition der modifizierten Ladezustandsbereiche Q_k^* . Die Anpassung von Q_{k-1}^{PE} bzw. Q_{k-1}^{NE} erfolgt dabei auf Basis zweier grundlegender Degradationsmoden:

1. *Verlust von zyklisierbarem Lithium* (LLI): Der Effekt und die mathematische Beschreibung von Lithiumverlust wurde bereits in Glg. (4.8) eingeführt und lässt sich durch eine, ausgehend vom Zustand zu Lebensbeginn der Zelle (BOL), progressive gegenläufige Verschiebung der Ladezustandsbereiche der Halbzellen abbilden. Die Kapazität der Halbzellen und damit die physikalische Integrität der Elektroden bleibt dabei unangetastet. Daher lassen sich über diese Degradationsmode insbesondere Alterungsprozesse wie Deckschichtbildung oder Elektrolytzersetzung abbilden.
2. *Verlust von Aktivmaterial* (LAM): Der Verlust von Aktivmaterial beschreibt Alterungsprozesse, die zu einer irreversiblen Schädigung des Aktivmaterials (AM) und damit einer Verringerung der Elektrodenkapazitäten $C_{\text{kom,tat}}^*$ führen (z.B. Aufbrechen von AM-Partikeln, Ablösen von AM vom Ableiter). Diese Verringerung lässt sich durch eine Schrumpfung der Ladezustandsbereiche Q_{k-1}^* darstellen.

In [237] und angelehnten Veröffentlichungen wird dabei zwischen AM-Verlust im delithiierten (LAM-deli) bzw. lithiierten Zustand (LAM-li) der jeweiligen Halbzelle unterschieden. Im delithiierten Zustand befindet sich der Arbeitspunkt der Vollzelle nahe des Entladeschlusspotentials der jeweiligen Halbzelle. Daher wirkt sich der AM-Verlust als Reduktion der zu erwartenden Kapazität in der folgenden Lithiierung der Halbzelle, und damit nahe des Ladeschlusses aus. Daher erfolgt die Schrumpfung des Ladezustandsbereiches in diesem Fall in Richtung des Entladeschlusspotentials. Für LAM-li kehrt sich das Verhalten entsprechend um. Mathematisch lässt sich die Schrumpfung der Ladezustandsbereiche Q_{k-1}^* wie folgt darstellen (hier am Bsp. der negativen Halbzelle):

$$Q_k^{\text{NE}} = \begin{cases} \psi^{\text{NE}} \cdot Q_{k-1}^{\text{NE}} , & \text{LAM-deli} \\ \psi^{\text{NE}} \cdot Q_{k-1}^{\text{NE}} + LAM , & \text{LAM-li} \end{cases} \quad (4.9)$$

Der Schrumpfungsoperator ψ^{NE} ergibt sich dabei aus der Kapazität der Anode vor Schrumpfung des Ladezustandsbereichs C_{k-1}^{NE} und dem absoluten Kapazitätsverlust LAM (in Ah) zu:

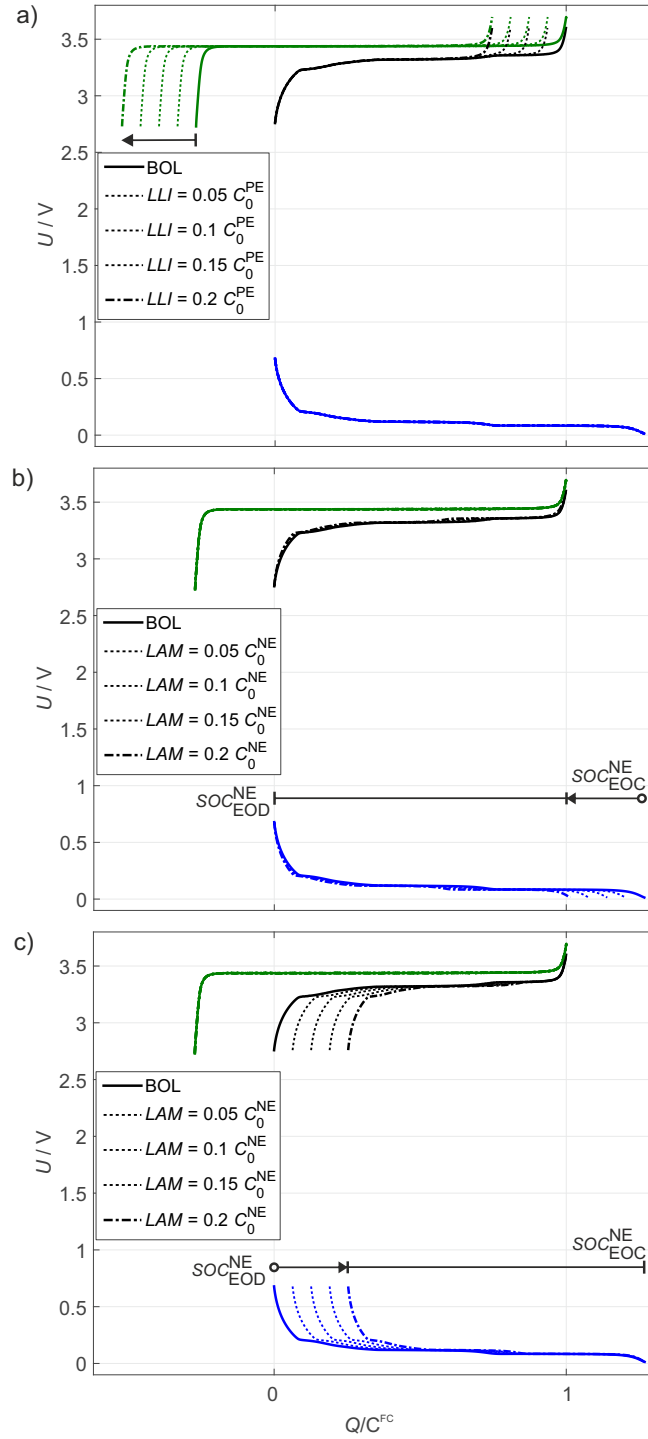


Abbildung 4.5: Simulierte Halbzellenkennlinien unter Einfluss der Degradationsmoden a) LLI, b) LAM-deli (AM-Verlust im delithiierten Zustand) bzw. c) LAM-li (AM-Verlust im lithiierten Zustand). Hier bezeichnet C_0^* die Kapazität der jeweiligen Elektrode vor Alterung und SOC_{EOC}^* bzw. SOC_{EOD}^* den Ladezustand der jeweiligen Halbzelle am Lade- bzw. Entladeschluss.

$$\psi^{\text{NE}} = 1 - \frac{LAM}{C_{k-1}^{\text{NE}}} . \quad (4.10)$$

Der Einfluss der Degradationsmoden LLI, LAM-deli und LAM-li auf die Elektrodenstöchiometrie ist in Abb. 4.5 simuliert. Aus dem Vergleich der Teilabbildungen b) bzw. c) und der mathematischen Beschreibung der LAM-Moden (Glg. (4.9)) wird deutlich, dass sich die durch LAM-li bedingte Stöchiometrieänderung über die Superposition der Moden LLI und LAM-deli darstellen lässt. Die in [237] vorgenommene Unterscheidung von LAM-deli und LAM-li ist also mathematisch nicht eindeutig und führt im Zweifelsfall zu Fehlinterpretationen der dominanten Alterungsprozesse. Daher wird im Weiteren auf die Unterscheidung der beiden LAM-Moden verzichtet und die Betrachtung auf LAM-deli beschränkt.

4.2.3 Ladezustandsabhängige Alterung der Halbzellen

Bei der Parametrierung des thermodynamischen Alterungsmodells über pOCV-Datensätze wird oftmals davon ausgegangen, dass kinetische Einflüsse für die Vorhersage der veränderten Elektrodenstöchiometrie keine Rolle spielen. Diese Annahme ist allerdings nur gerechtfertigt, so lange die Interkalation von Li-Spezies nicht maßgeblich durch die poröse Elektrodenstruktur bestimmt ist. In diesem Fall kommt es auch bei beliebig kleinen Raten zur inhomogenen bzw. unvollständigen Lithiierung des Aktivmaterials, die durch die AM-Alterung weiter verstärkt wirkt. Diese Form von strukturbedingter Inhomogenität des Interkalationsvorgangs macht sich besonders nahe des Ladeschlusses der Elektroden bemerkbar. Das elektrochemische Potential ist in diesem Arbeitspunkt durch die bereits vollständig lithiierten Aktivmaterialschichten nahe der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche bestimmt, obwohl die Schichten nahe des Ableiters noch über signifikante Restkapazitäten verfügen. Dieser ladedurchsatz- und darüber hinaus alterungsvariante Einfluss der Sekundärstruktur könnte prinzipiell über ein Leitermodell angelehnt an das in Abs. 3.3.4 parametrierte Elektrodenmodell der Graphithalbzelle abgebildet werden. Dazu wäre jedoch eine physikalisch motivierte Kopplung der thermodynamischen Degradationsmoden LLI und LAM-deli an die Parameter des Leitermodells erforderlich. Dies stellt allerdings eine große Herausforderung dar und würde womöglich nicht zu einer allgemeingültigen Darstellung führen. Deshalb wird hier ein vereinfachter Modellansatz zur Berücksichtigung der ladezustandsabhängigen Interkalation im Laufe der Alterung vorgeschlagen, die auf der ungleichförmigen Schrumpfung des Ladezustandsbereichs der entsprechenden Halbzelle beruht:

$$\mathbf{Q}_k^{\text{NE}} = \psi^{\text{NE}} \cdot \text{diag}(\boldsymbol{\nu}) \cdot \mathbf{Q}_{k-1}^{\text{NE}} . \quad (4.11)$$

Hier bezeichnet $\text{diag}(\boldsymbol{\nu})$ eine Diagonalmatrix mit ladezustandsabhängigen Gewichtungsfaktoren $\nu_i \in [0;1]$.

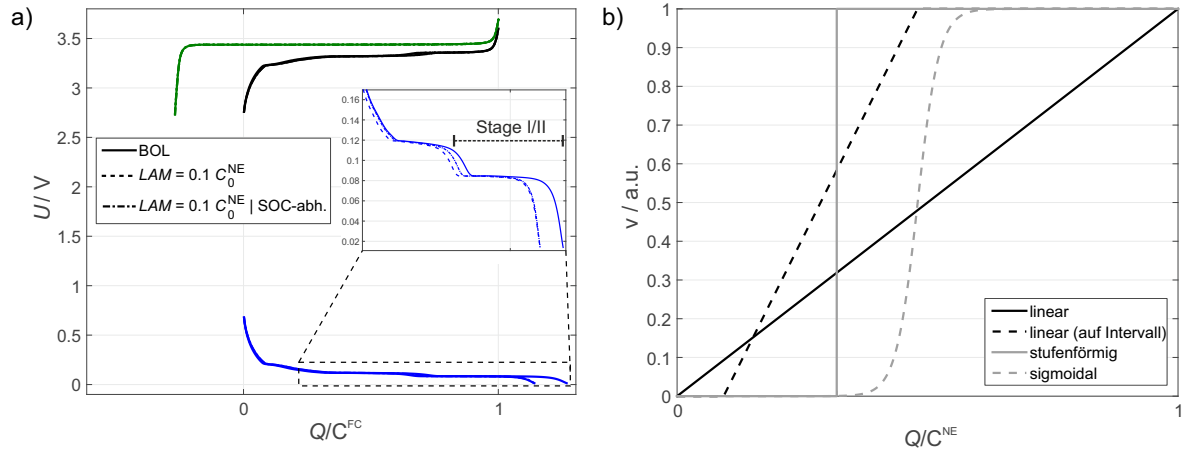


Abbildung 4.6: Ladezustandsabhängiger Verlust von Elektrodenkapazität am Beispiel der graphitischen Halbzelle: a) Vergleich von homogenem bzw. ladezustandsabhängigem Kapazitätsverlust, b) Mögliche Varianten für die Gewichtungsfunktion ν .

Die Charakteristik der Gewichtungsfunktion ν ist a-priori nicht festgelegt und hängt von den Annahmen über den ladezustandsabhängigen Verlust der Elektrodenkapazität ab. Einige mögliche Varianten von ν sind in Abb. 4.6 b) dargestellt. Beispielsweise käme eine stufenförmige Gewichtung dem Verlust in einem scharf begrenzten Teilbereich des Kapazitätsfensters der Halbzelle gleich, während eine lineare Gewichtung eine gleichförmig ansteigende Schrumpfung in Richtung des Ladeschlusses verursachen würde. Letztere stellt für typische Interkalationsmaterialien die Variante mit den geringsten Vorannahmen dar. In Abb. 4.6 a) ist diese Variante für die inhomogene Schrumpfung des Ladezustandsfensters der negativen Halbzelle in Richtung Ladeschluss dargestellt (punkt-gestrichelte Kurve). Diese führt gegenüber dem gleich gewichteten Kapazitätsverlust (gestrichelte Kurve) zu einer stärker ausgeprägten Schrumpfung des Stage I/II Plateaus der Graphitanode. Inwieweit sich diese ladezustandsabhängige Implementierung des Aktivmaterialverlustes in der Analyse eines Echtweltszenarios auswirkt, wird in Abs. 4.4.2 aufgezeigt.

4.3 Kinetische Alterung

Im letzten Abschnitt wurde ein auf Basis experimenteller Halbzellendaten parametrisiertes Alterungsmodell zur Diagnose und Vorhersage der thermodynamischen Alterung von Batteriezellen entwickelt. Dieses beruhte auf der synthetischen Anpassung der Elektrodenstöchiometrie im Laufe der Zellebensdauer. Der folgende Abschnitt widmet sich der Entwicklung eines entsprechenden, auf experimentellen Daten beruhenden Alterungsmodells zur retrospektiven bzw. prädiktiven Beschreibung des kinetischen Alterungsverhaltens der Zellen. Dazu muss zunächst eine Abbildungsvorschrift gefunden werden, die die in Abs. 3.3.2 gemessene Impedanzcharakteristik der Experimentalvollzelle mit der Impedanz der kommerziellen Zelle abgleicht (Abs. 4.3.1). Die identifizierte Abbildungsvorschrift wird dazu verwendet, ein Verfahren zur Alte-

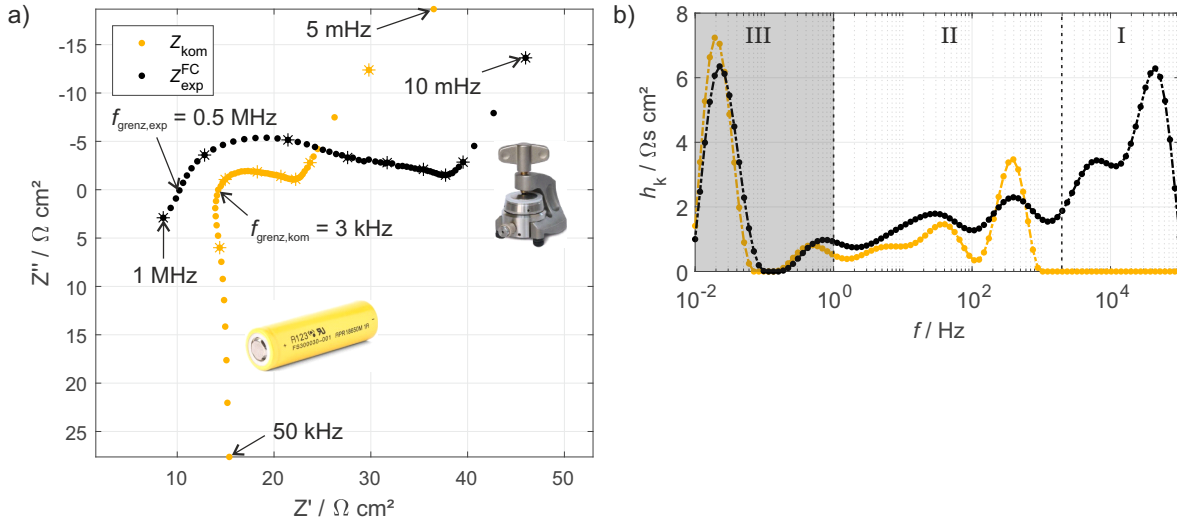


Abbildung 4.7: Vergleich der flächenskalierten Impedanzen von Zelle A und rekonstruierter Experimentalvollzelle mit Elektroden aus Zelle A ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle): a) Nyquistplot, b) Verteilungsfunktionen ($\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$).

rungsdiagnose bzw. -prognose basierend auf der Veränderung der Impedanz der elektrochemischen Domäne zu entwickeln. Diese beruht auf einer physikalisch motivierten, parametrischen Darstellung der Verteilungsfunktionen beider Halbzellen. In dieser werden die Veränderungen der Polarisationsanteile der Halbzellen im Laufe der Alterung über eine Anpassung der parametrischen Darstellung unterliegenden Parameter abgebildet (Abs. 4.3.2). Das kinetische Alterungsmodell wird schließlich an einem zyklischen Hochtemperatur-Alterungsexperiment validiert (Abs. 4.3.3). Während wesentliche Inhalte von Abs. 4.3.1 in [254] veröffentlicht wurden, stellt das Alterungsmodell in Abs. 4.3.2 eine eigenständige Weiterentwicklung im Rahmen dieser Dissertationsschrift dar.

4.3.1 Rekonstruktion der Zellimpedanz basierend auf Halbzellimpedanzen

4.3.1.1 Makroskopisches Zellmodell

Der Theorie nach ist die Impedanz einer Interkalationselektrode umgekehrt proportional zur Elektrodenfläche. Dies bedeutet, dass sich die Impedanz der kommerziellen Zelle theoretisch aus der Skalierung der in der Experimentalzelle gemessenen Vollzellimpedanz $Z_{\text{exp}}^{\text{FC}}$ mit dem Verhältnis der elektrochemisch aktiven Elektrodenflächen beider Zellformate ergibt:

$$Z_{\text{kom}} \stackrel{!}{=} Z_{\text{exp}}^{\text{FC}} \cdot \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{kom,tat}}} . \quad (4.12)$$

Um dies zu überprüfen, sind in Abb. 4.7 die flächenskalierten Impedanzspektren von kommerzieller (Z_{kom}) und rekonstruierter Vollzelle ($Z_{\text{exp}}^{\text{FC}}$) (Zelltyp A) miteinander verglichen (Teilabbildung a)) und durch die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten aufgeschlüsselt

(Teilabbildung b)). Es können folgende Beobachtungen gemacht werden:

- Z_{kom} liegt betragsmäßig in derselben Größenordnung wie $Z_{\text{exp}}^{\text{FC}}$. Dies deutet darauf hin, dass die Skalierungsvorschrift in Glg. (4.12) grundsätzlich Gültigkeit besitzt.
- Dennoch bestehen signifikante Unterschiede in der Impedanzcharakteristik, besonders in Frequenzbereich I und bezüglich des ohmschen Offsets der Impedanz. Die Unterschiede in Frequenzbereich I lassen sich in den Verteilungsfunktionen nachvollziehen, denn die der kommerziellen Zelle besitzt dort keinerlei Beiträge. Dahingegen ist die Übereinstimmung der Merkmale beider Verteilungsfunktionen in den Frequenzbereichen II und III deutlich größer.

In Abs. 3.3.2.2 wurde bereits erörtert, dass die Polarisationsbeiträge in Frequenzbereich I durch elektrische Kontaktwiderstände an Partikelgrenzen bzw. an der Ableiter-Partikel-Grenzfläche bedingt sind. In kommerziellen (Rund-)Zellen sind diese Beiträge jedoch nicht nur durch elektrische Grenzflächenprozesse bestimmt, sondern außerdem in großem Maße von der Elektronenleitung längs der Ableiterfolien abhängig. Für eine ausgedehnte Leiterstruktur sieht das Durchflutungs- bzw. Induktionsgesetz vor, dass ein zeitlich veränderlicher Stromfluss ein Magnetfeld erzeugt, das seinerseits einen der Anregung entgegengesetzten Spannungsabfall im Ableiter verursacht [255]. Dieses durch die Selbstinduktivität der Ableiter verursachte Verhalten zeigt sich im Impedanzspektrum als induktiver Beitrag im ersten Quadranten der komplexen Ebene. Dieser Beitrag überlagert die Beiträge der elektrochemischen Impedanz der Zelle und verursacht eine Krümmung des Impedanzspektrums in Richtung des ersten Quadranten. Aus diesem Grund ist die Frequenz f_{grenz} , bei der das Impedanzspektrum die x-Achse schneidet, im Spektrum der kommerziellen Zelle bei deutlich niedrigeren Frequenzen angesiedelt als in jenem der Experimentalvollzelle. Darüber hinaus erklärt dies auch das Fehlen jeglicher Polarisationsbeiträge in der DRT der kommerziellen Zelle jenseits $f_{\text{grenz,kom}}$, da über das DRT-Messmodell nur resistiv-kapazitive Prozesse abgebildet werden. Dieser Aspekt der Impedanzcharakteristik von Zellformaten mit ausgedehnter Ableitergeometrie wurde bereits in anderen Veröffentlichungen beobachtet [151, 169, 256] und im Impedanzmodell oftmals durch einfache, phänomenologische Modellstrukturen abgebildet (Serienschaltung aus RL-Glied und Induktivität [257] (S. 22 ff.)). Um das induktive Verhalten der kommerziellen Zelle und dessen Implikationen auf die Impedanzcharakteristik im Polarisationsbereich vollständig zu verstehen, reichen diese Modellansätze jedoch nicht aus. Im Folgenden soll daher eine physikalisch motivierte Modellstruktur entwickelt werden, die das Impedanzspektrum der Experimentalvollzelle auf das der kommerziellen Zelle abzubilden vermag.

Die hier vorgeschlagene Modellstruktur ist in Abb. 4.8 dargestellt. Diese basiert auf der Verteilung der Polarisationsverluste durch elektrochemische bzw. elektrische Prozesse entsprechend der ausgedehnten Geometrie der Ableiter in der Rundzelle. Die Teilimpedanz der elektrochemischen Domäne (abgebildet durch die inkrementellen Impedanzbeiträge δZ_{ec}) beschreibt dabei die Verluste durch die elektrochemischen Prozesse in der Zelle (Migration, Ladungstransfer, Diffusion), wohingegen die elektrische Domäne die Verluste durch Elektronenleitung in den

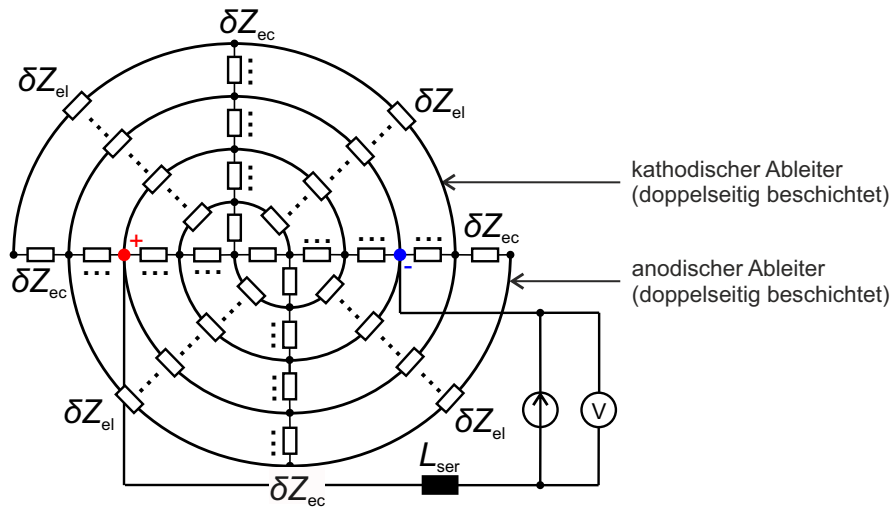


Abbildung 4.8: Impedanzmodell der Rundzelle (Zelltyp A): Die Zellimpedanz setzt sich aus der Impedanz der elektrochemischen und der elektrischen Domäne zusammen, die räumlich-inkrementell entlang der Windungen des Elektrodenwickels verteilt sind. Die inkrementellen Beiträge der elektrochemischen Domäne sind mit δZ_{ec} , die der elektrischen Domäne mit δZ_{el} bezeichnet. Die elektrische Kontaktierung des Elektrodenwickels befindet sich an den beiden Ableitertabs (skizziert durch einen roten bzw. blauen Knotenpunkt), die bei Zelltyp A mittig auf der Elektrodenbahn angebracht sind (vgl. Abb. 3.4). Eine zusätzliche Serieninduktivität L_{ser} bildet den Einfluss der Zuleitungen ab.

Ableitern abbildet (inkrementelle Impedanzbeiträge δZ_{el}). Die elektrochemischen Prozesse finden dabei zwischen zwei benachbarten Windungen der doppelseitig beschichteten Ableiterfolien statt. Daher stehen die inkrementellen Impedanzen δZ_{ec} senkrecht auf den inkrementellen Impedanzen der elektrischen Domäne (δZ_{el}). Die elektrische Domäne ist in Abb. 4.8 winkeltreu diskretisiert. Dies ist für die Parametrierung der inkrementellen Beiträge beider Domänen allerdings unvorteilhaft, da sich sowohl δZ_{ec} als auch δZ_{el} zur Zellmitte hin entsprechend des stetig kleiner werdenden Windungsradius' des Wickels auf kleinere Leitungslängeninkremente bzw. Querschnittflächen beziehen würden.

Diesem Problem kann durch Entfaltung des Ersatzschaltnetzwerkes aus Abb. 4.8 in ein planares Leitermodell begegnet werden (Abb. 4.9). In diesem wird von einer gegenüberliegenden Anordnung beider Ableiterfolien ausgegangen und die Impedanzbeiträge beider Domänen in Längsrichtung der Ableiter ausgehend von der Zellmitte (innen) nach außen angeordnet. Die elektrische Domäne ist darüber hinaus äquidistant diskretisiert. Damit beziehen sich die inkrementellen Impedanzbeiträge beider Domänen auf ein konstantes Längeninkrement bzw. eine konstante Querschnittsfläche. Die Querspfade der elektrochemischen Domäne zwischen zwei anliegenden Knotenpunkten sind durch die Kopplung der elektrochemischen Pfade in die Folgewicklungen des spiralförmigen Elektrodenwickels motiviert: In Abb. 4.8 ist abgesehen von der äußeren Wicklung jeder Knotenpunkt an mindestens zwei elektrochemische Leitungspfade angeschlossen, wovon einer den gegenüberliegenden Knoten der jeweiligen Wicklung von entgegengesetzter Polarität und der andere denjenigen in der Folgewicklung verbindet.

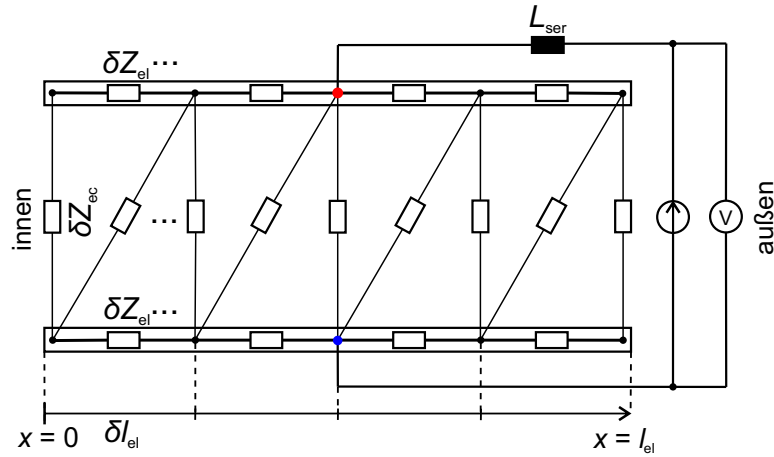


Abbildung 4.9: Äquivalente Darstellung des ESB aus Abb. 4.8 als planares Leitermodell: Die Impedanzbeiträge der elektrischen Domäne δZ_{el} sind im Gegensatz zu Abb. 4.8 äquidistant diskretisiert. Die Querspfade der elektrochemischen Domäne δZ_{ec} sind durch die Rückkopplung der elektrochemischen Pfade in die Folgewicklungen des spiralförmigen Elektrodenwickels bedingt.

Daher sind die Querspfade der elektrochemischen Domäne in der planaren Modellstruktur eine adäquate Möglichkeit zur Darstellung der Kopplung in die jeweilige Folgewicklung der ursprünglichen, zylindrischen Modellstruktur.

Durch die äquidistante Diskretisierung kann es abhängig von der Diskretisierungslänge der Modellsegmente δl_{el} vorkommen, dass zwischen benachbarten Knoten mehr als eine Windung überschritten wird. Dies lässt sich sehr einfach anhand der mathematischen Beschreibung der Bahnkurve einer Archimedes-Spirale nachvollziehen [258]:

$$\theta(x) \cong \frac{-r_0 + \sqrt{r_0^2 + \frac{d}{\pi}x}}{\frac{d}{2\pi}}. \quad (4.13)$$

Hier bezeichnet θ den Drehwinkel der Spirale in Abhängigkeit der Bahnlänge x , r_0 den Radienoffset im Inneren der Spirale und d den Abstand zweier Windungen. Letzterer kann für die gegebene Geometrie als Dicke einer Elektrodenwiderholeinheit d_{el} verstanden werden:

$$d_{el} = 2 \cdot (d_{AM}^{PE} + d_{AM}^{NE} + d_{sep}) + d_{CC}^{PE} + d_{CC}^{NE}, \quad (4.14)$$

wobei d_{sep} die Separatordicke und d_{AM}^* bzw. d_{CC}^* die in Abs. 3.1 ermittelten Dicken der Elektrodenbeschichtungen bzw. Ableiterfolien bezeichnen. Ergänzend lassen sich die Werte für d_{el} sowie des Radienoffsets r_0 aus Mikroskopie-Schnittbildern der 18650 Zellen abschätzen (siehe Anhang A.2). Die Windungsanzahl N_w resultiert aus Glg. (4.13) zu [258]:

$$N_w(x) = \left\lfloor \frac{\theta(x)}{2\pi} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{-r_0 + \sqrt{r_0^2 + \frac{d_{el}}{\pi}x}}{d_{el}} \right\rfloor. \quad (4.15)$$

Für das gezeigte Modell mit $N_{\text{el}} = 4$ Segmenten in der elektrischen Domäne folgt für die Länge eines Segments:

$$\delta l_{\text{el}} = \frac{l_{\text{el}}}{N_{\text{el}}} = \frac{l_{\text{el}}}{4} . \quad (4.16)$$

Für Zelltyp A ($l_{\text{el}}^{\text{PE}} = 71$ cm, $l_{\text{el}}^{\text{NE}} = 76,2$ cm, siehe Abb. 3.3; im Folgenden identisch zu $l_{\text{el}}^* = 70$ cm angenommen) ergibt sich eine Segmentlänge von $\delta l_{\text{el}} = 17,5$ cm. Daraus lassen sich mit Glg. (4.15) folgende Werte für die Windungsanzahl der jeweiligen Segmente bestimmen:

Segment k	Windungsanzahl $N_{\text{w},k}$	$N_{\text{w},k}^2 / N_{\text{w},1}^2$
1	9	1,00
2	6	0,44
3	4	0,20
4	4	0,20

Tabelle 4.1: Windungsanzahl und quadratisches Verhältnis der Windungszahlen für $N_{\text{el}} = 4$ Segmente im planaren Leitermodell (Abb. 4.9).

Für die gewählte Segmentanzahl werden im planaren Modell also in allen Segmenten mehr als eine Windung durchschritten. In Bezug auf die Kopplung der elektrochemischen Pfade in die Folgewicklungen (s.o.) werden die Windungen in jedem Segment daher künstlich zu einer fiktiven Windung zusammengefasst. Befänden sich in den äußeren Windungen aufgrund der gewählten Diskretisierung jedoch mehrere Knotenpunkte pro Windung, würde die Kopplung nach dem Nearest-Neighbor-Prinzip vorgenommen werden. Die Kopplung würde zwischen denjenigen Knoten gesetzt werden, die bezogen auf den Bahnwinkel den geringsten Abstand aufweisen:

$$\arg \min_{\theta} \Delta \theta(x_i) = \left| \theta^{\text{NE}}(x_i) - \theta^{\text{PE}}(x) \right|_{x > x_i} , \quad (4.17)$$

wobei x_i die Position des i -ten Knotens im planaren Modell bezeichnet:

$$x_i = \{x \in \mathbb{R} | x = i \cdot \delta l_{\text{el}}\} \quad \text{mit } i \in \{0; \dots; N_{\text{el}}\} . \quad (4.18)$$

Somit lässt sich für beliebige Diskretisierungen des planaren Leitermodells eine eindeutige Zuordnung der elektrochemischen Pfade zu den Knotenpunkten auf den Ableitern definieren.

Parametrierung von δZ_{ec} Zu diesem Zeitpunkt stellen die inkrementellen Beiträge δZ_{ec} bzw. δZ_{el} verallgemeinerte Impedanzen dar, die es nun zu parametrieren gilt. Da δZ_{ec} die inkrementelle Teilimpedanz der elektrochemischen Domäne eines Leitersegments ist, ist es naheliegend die in der Experimentalzelle gemessene Vollzellimpedanz $Z_{\text{exp}}^{\text{FC}}$ zur Parametrierung

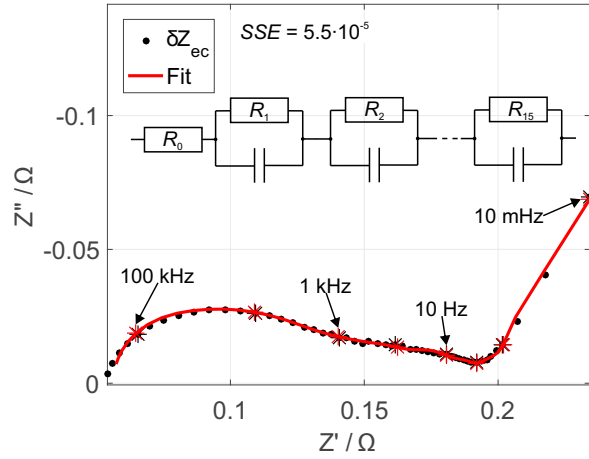


Abbildung 4.10: Parametrierung von δZ_{ec} durch Fit der skalierten Experimental-Vollzellimpedanz an ein R-15RC-Impedanzmodell.

heranzuziehen:

$$\delta Z_{ec} = N_{el} \cdot Z_{exp}^{FC} \cdot \frac{A_{exp}}{A_{kom,tat}} . \quad (4.19)$$

Dies ist zulässig, da sich die elektrischen bzw. induktiven Verluste bei der Impedanzmessung im verwendeten Experimentalzellaufbau (Abs. 3.2.1) auf ein Minimum beschränken. Für die Randelemente in Z_{ec} müssen die Beiträge verdoppelt werden, da sich diese nur auf die halbe Querschnittsfläche eines Segments beziehen (vgl. Abb. 4.9):

$$\delta Z_{ec,rand} = 2 \cdot \delta Z_{ec} . \quad (4.20)$$

Bedingt durch die Art der Implementierung muss δZ_{ec} in Form einer analytischen Übertragungsfunktion an das Modell übergeben werden. In diesem Zusammenhang böten sich die in Abs. 3.3.4 identifizierten Halbzellmodelle prinzipiell an, da diese die Impedanz der Experimentalvollzelle Z_{exp}^{FC} physikalisch motiviert abbilden. Aus Gründen der Allgemeingültigkeit und Übertragbarkeit auf andere Zellchemien wird hier stattdessen auf ein Voigt-Äquivalent zurückgegriffen und δZ_{ec} durch den Fit an eine Serienschaltung aus einem Widerstand und 15 RC-Gliedern ausgedrückt. Wie Abb. 4.10 zu entnehmen ist, vermag das Voigt-Netzwerk die skalierte Vollzellimpedanz vollständig abzubilden.

In Abs. 3.3.2.2 wurde bereits herausgestellt, dass der ohmsche Offset von Z_{exp}^{FC} durch die Verluste der Ionenleitung im Separatorvolumen bedingt sind. Über die Skalierung von Z_{exp}^{FC} mit dem Verhältnis der Elektrodenflächen (Glg. (4.19)) ist die Abweichung der elektrochemisch aktiven Elektrodenflächen von experimenteller und kommerzieller Vollzelle bereits berücksichtigt. Nach Glg. (3.1) ist R_0 jedoch auch von der Dicke des Separatorvolumens abhängig. Diese ist in der kommerziellen Zelle mit nur einem technischen Separator deutlich geringer als in der Experimentalvollzelle (vgl. Anhang A.2). Um diese Abweichung beider Zellformate

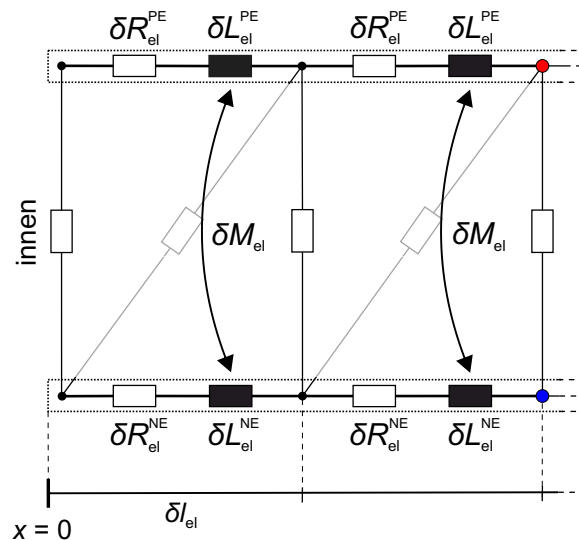


Abbildung 4.11: Parametrierung der elektrischen Domäne: Die inkrementellen Spannungsverluste in den Ableitern setzen sich aus einem ohmschen Beitrag δR_{el}^* und einem induktiven Beitrag δL_{el}^* zusammen. Innerhalb eines Leitersegments wird außerdem von einer induktiven Kopplung der jeweils gegenüberliegenden Ableiterpaare ausgegangen. Diese wird über die Gegeninduktivitäten δM_{el} abgebildet.

zu berücksichtigen, wird der ermittelte Wert von R_0 nachträglich mit einem dimensionslosen Faktor $k_{rs} \in [0;1]$ skaliert. Im Fall von Zelltyp A haben sich dabei Werte von ca. 0,6 bewährt.

Parametrierung von δZ_{el} Für die Parametrierung der inkrementellen Impedanzen der elektrischen Domäne (δZ_{el}) wird von zwei wesentlichen Beiträgen ausgegangen (Abb. 4.11):

1. *Resistiver Beitrag durch ohmschen Spannungsabfall in den Ableitern:* Der Stromfluss durch die Ableitersegmente führt zu einem ohmschen Spannungsabfall gemäß

$$\delta R_{\text{el}}^* = \frac{1}{\sigma_{\text{el}}^*} \frac{\delta l_{\text{el}}}{A_{\text{CC}}^*}, \quad (4.21)$$

wobei σ_{el}^* die anisotrope, spezifische elektrische Leitfähigkeit der Ableiterwerkstoffe ($\sigma_{\text{el}}^{\text{PE}} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ (Aluminium), $\sigma_{\text{el}}^{\text{NE}} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ (Kupfer); aus [259]) und A_{CC}^* die Querschnittsflächen der Ableiter in Längsrichtung sind. Letztere ergeben sich aus den Ableiterhöhen und -dicken (siehe Abbn. 3.3 und 3.4 bzw. Tabelle 3.2). Für das planare Leitermodell mit vier Segmenten ergeben sich Werte von $\delta R_{\text{el}}^{\text{PE}} = 12 \text{ m}\Omega$ bzw. $\delta R_{\text{el}}^{\text{NE}} = 5 \text{ m}\Omega$.

2. *Induktiver Beitrag durch Selbst- und Gegeninduktivität der Ableiter:* Wie in Abs. 4.3.1 bereits angesprochen, führt der zeitlich veränderliche Stromfluss in den Ableitern zu einem Spannungsabfall proportional zur Selbstinduktivität letzterer. Die Bestimmung der Selbstinduktivitäten der einzelnen Segmente (δL_{el}^*) ist nicht trivial, da diese von der Ableitergeometrie und Windungszahl abhängen. Zum Stand der Einreichung kann-

te keine Veröffentlichung ausgemacht werden, in der eine geschlossene Herleitung für die Selbstinduktivität von spiralförmigen gewundenen Flachleitern gezeigt wäre. Daher kann hier nur mit einer Schätzung der Werte gearbeitet werden, die auf der Approximation der Ableitergeometrie über die Verschachtelung mehrerer Zylinderspulen mit Windungszahlen $N_{w,k}$ (Tabelle 4.1) beruht. Unter dieser Annahme kann über

$$L_{zyl} = \frac{\mu N_w^2 A_{zyl}}{l_{zyl}} \quad (4.22)$$

abgeschätzt werden, dass die Selbstinduktivitäten δL_{el}^* proportional zum Quadrat der Windungszahlen sein sollten. Bei Kenntnis der Selbstinduktivität einer der Segmente kann auf die anderen Werte also aus dem Verhältnis der Wicklungsquadrate geschlossen werden (letzte Spalte in Tabelle 4.1). In Tabelle 4.2 sind die geschätzten Werte für die Rekonstruktion der Zellimpedanz von Zelle A aufgelistet.

Segment k	$\delta L_{el}^* / \mu\text{H}$
1	3,5
2	2,0
3	0,7
4	0,6

Tabelle 4.2: Schätzwerte für Selbstinduktivitäten δL_{el}^* der Segmente im planaren Leitermodell.

Von den Beiträgen der Selbstinduktivitäten abgesehen wird angenommen, dass die jeweils gegenüberliegenden Ableitersegmente unterschiedlicher Polarität induktiv gekoppelt sind. Diese Annahme stützt sich auf die in [256] bzw. [151] gemachten Beobachtungen, dass die Amplitude der resistiv-induktiven Anteile von der Richtung des Elektronenflusses bzw. der Position der Ableitertabs auf der Ableiterfolie abhängen. Im Fall von parallelem Stromfluss verstärken sich die induktiven Beiträge, wohingegen sie sich bei anti-parallelem Stromfluss gerade auslöschen [151, 256]. Dies muss im Modell durch entsprechende Gegeninduktivitäten (δM_{el} in Abb. 4.11) berücksichtigt werden. Die Werte für die Gegeninduktivitäten ergeben sich zu

$$\delta M_{el} = k_{\text{kopp}} \sqrt{\delta L_{el}^{\text{PE}} \delta L_{el}^{\text{NE}}}, \quad (4.23)$$

wobei $k_{\text{kopp}} \in [0; 1]$ einen dimensionslosen Kopplungsfaktor darstellt.

Parametrierung von L_{ser} Die Serieninduktivität L_{ser} wurde eingeführt, um die zusätzlichen induktiven Verluste durch Einflüsse des Messsetups abzubilden. Diese lassen sich am einfachsten aus der Impedanzmessung der Experimentalvollzelle (Abb. 4.7) schätzen, da induktive Einflüsse durch Elektronenleitung im Zellgehäuse und Ableitern im EL-Cell®-Gehäuse gegenüber der Induktivität der Zuleitungen vernachlässigbar sind. Die Serieninduktivität L_{ser} lässt

sich daher aus dem maximalen Imaginärteil im ersten Quadranten zu:

$$L_{\text{ser}} = \frac{Z''(f = 10^6 \text{ Hz})}{2\pi j \cdot 10^6 \text{ Hz}} \approx 10^{-7} \text{ H} = 0,1 \mu\text{H} \quad (4.24)$$

abschätzen.

4.3.1.2 Modellvalidierung

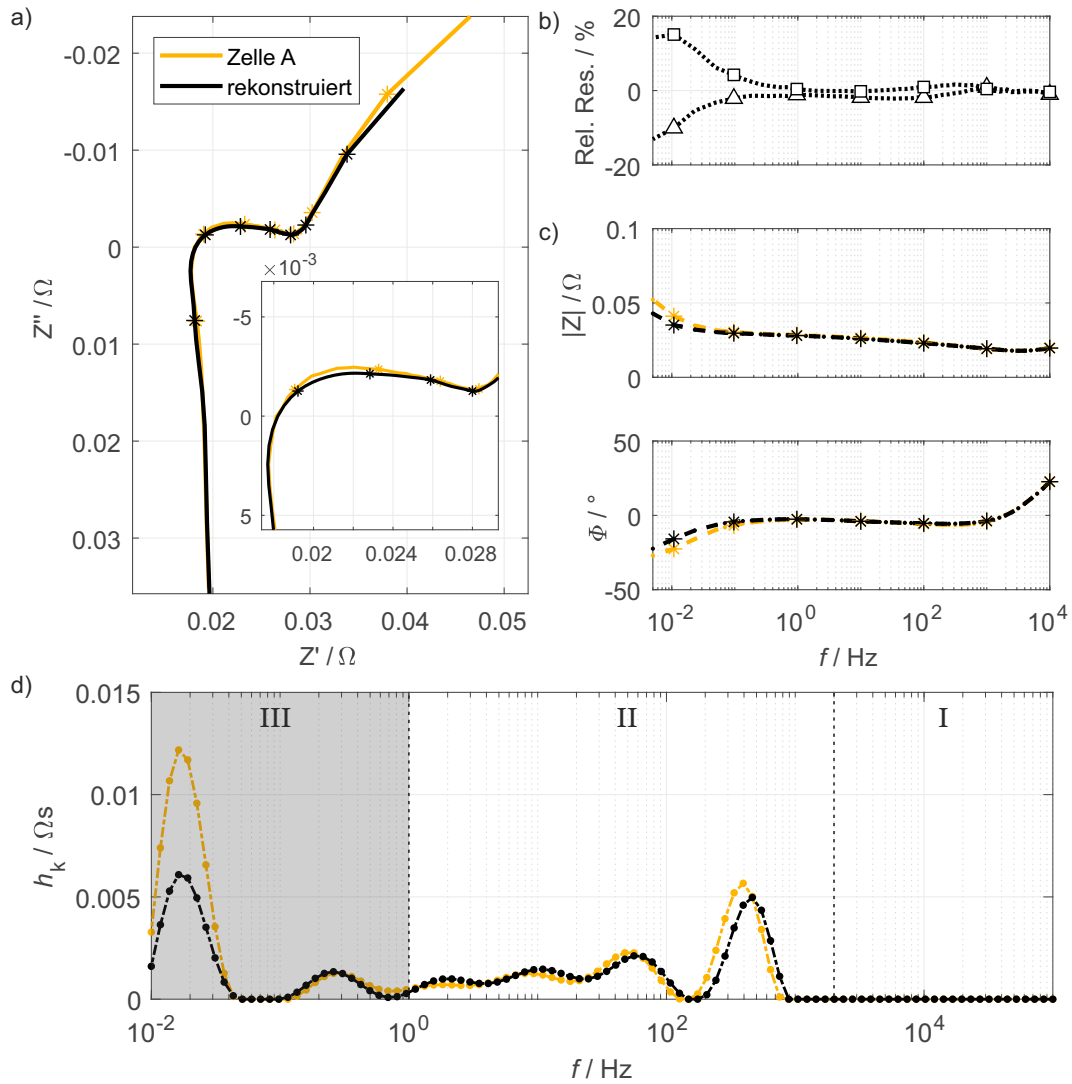


Abbildung 4.12: Rekonstruktion der Zellimpedanz von Zelle A mittels makroskopischem Zellmodell aus Abs. 4.3.1.1 ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{SOC} = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle): a) Nyquist-plot, b) Relative Residuen von Real- (Δ -Marker) und Imaginärteil (\square -Marker), c) Bodeplot und d) Verteilungsfunktion ($\lambda = 5 \cdot 10^{-2}$).

Rekonstruktion der Zellimpedanz der kommerziellen Rundzelle Um das in Abs. 4.3.1.1 entwickelte makroskopische Zellmodell zu validieren, kann der Vergleich zwischen der gemess-

senen Impedanz der kommerziellen Zelle und der über das Modell mit identifizierten Parametern δZ_{ec} , δR_{el} , δL_{el} und L_{ser} rekonstruierten Impedanz bemüht werden. Wie Abb. 4.12 zu entnehmen ist, kann die Impedanzcharakteristik der kommerziellen Zelle mithilfe des makroskopischen Zellmodells nahezu vollständig rekonstruiert werden. Sowohl der Nyquist- (Abb. 4.12 a)) als auch der Bodeplot (Abb. 4.12 b)) deuten darauf hin, dass die Rekonstruktion besonders im hochfrequenten Bereich des Spektrums eine hohe Güte aufweist. Da dies der Frequenzbereich ist, der maßgeblich von der Rekonstruktion betroffen ist, ist die hohe Güte ein Indikator für die Validität der in Abs. 4.3.1.1 getroffenen Modellannahmen. Zugleich kann mit dem vorliegenden Modell erstmals eine Erklärung für das resistiv-induktive Verhalten von zylindrischen Lithium-Ionen-Zellen im ersten Quadranten gegeben werden. Dieses ist durch die zeitlich veränderliche Stromdichteverteilung in den Ableitern bzw. der elektrochemischen Domäne bedingt. Die Überlagerung resistiver Verluste durch Ionenleitung und induktiver Verluste durch Selbst- und Gegeninduktivität der Ableiter bedingt das „Quasi-RL“-Verhalten im Spektrum der kommerziellen Rundzelle.

Dahingegen ist der Diffusionsast des gemessenen Spektrums für Frequenzen unterhalb von 10^{-1} Hz stärker ausgeprägt als der des rekonstruierten Spektrums. Dies kann auch aus der Verteilungsfunktion der kommerziellen Zelle (Abb. 4.12 d)) geschlossen werden, in der die Fläche unter dem Hauptpeak der Festkörperdiffusion deutlich größer ausfällt als beim entsprechenden Peak des rekonstruierten Spektrums. Dieser Unterschied könnte durch eine kleinere differentielle Kapazität (Glg. (2.47)) der kommerziellen gegenüber der experimentellen Zelle bedingt sein: In [169] wurde über Zeitbereichscharakterisierung festgestellt, dass die kommerzielle Zelle zu tiefen Frequenzen weitere, im Vergleich zur Experimentalvollzelle merklich größere Polarisationsbeiträge aufweist (Abbn. 14-16 in [169]). Diese wurden Homogenisierungsvorgängen innerhalb der gewundenen Geometrie des Zellwickels zugeschrieben. Diese Homogenisierungsvorgänge lateral zur Elektrodenoberfläche treten in Experimentalzellen aufgrund der geringen Abmessungen nicht auf, könnten in der kommerziellen Zelle jedoch makroskopisch zu einer Verringerung der effektiven, differentiellen Kapazität und damit zu einem schnelleren Anwachsen des Diffusionsastes bei tiefen Frequenzen führen. Für die Quantifizierung der Alterungsprozesse im Polarisationsbereich der Impedanz sind diese Abweichungen jedoch vertretbar, und finden daher in den weiterführenden Betrachtungen keine Berücksichtigung.

Einfluss der Tabpositionen auf die Impedanzcharakteristik der Rundzelle Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass das makroskopische Zellmodell die Impedanzcharakteristik der untersuchten Rundzelle im hohen und mittleren Frequenzbereich vollständig abbilden kann. Es wurde außerdem herausgestellt, dass das resistiv-induktive Verhalten der Rundzelle maßgeblich durch die Stromdichteverteilung in den Ableitern bedingt ist. Es erscheint plausibel, dass die Stromdichteverteilung wiederum von der Anzahl der Ableitertabs und deren Positionierung auf den Ableitern abhängt. Um den Einfluss der Tabpositionen auf das makroskopische Impedanzverhalten der Rundzelle näher zu beleuchten, wird eine Variation der Anregungs- und Spannungsmesspunkte an den Knotenpunkten des planaren Leitermodells

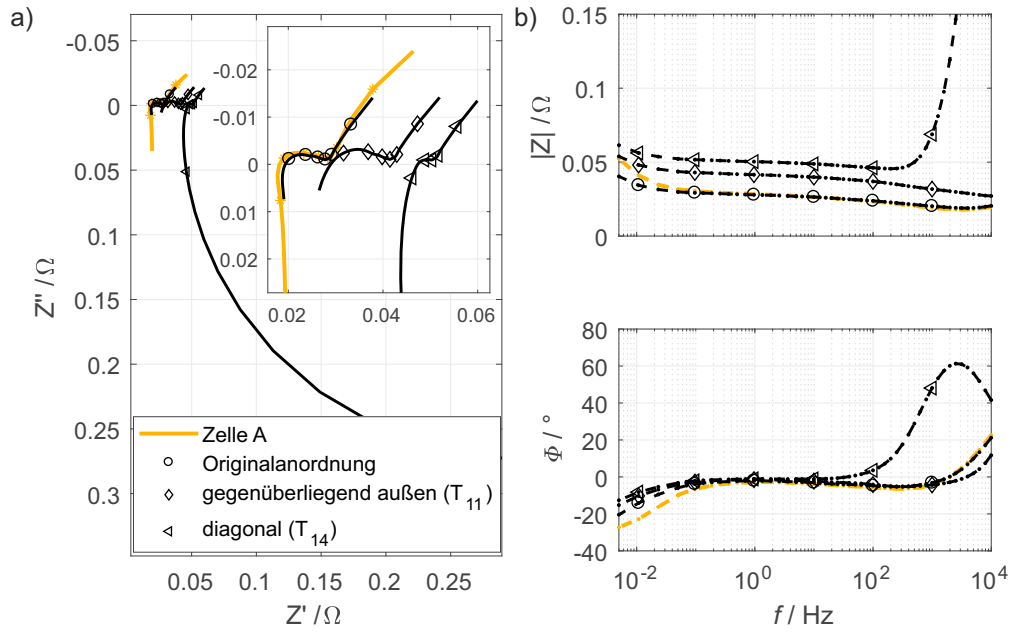


Abbildung 4.13: Simulation der Impedanzcharakteristik von Zelle A unter Variation der Tabpositionen: a) Nyquistplot, b) Bodeplot. Zur Vergleichbarkeit ist der Frequenzbereich der Simulation identisch zu dem in [151] gemessenen gewählt.

durchgeführt. Die Positionierung der Tabs wird dabei entsprechend einer experimentellen Studie zum Einfluss der Stromdichteverteilung auf die Impedanzcharakteristik von Rundzellen gewählt [151], um die Modellvorhersagen mit Messungen an einer modifizierten 26650 Zelle (identischer Hersteller wie Zelle A, gleiche Zellchemie und -auslegung) zu vergleichen. Die getesteten Verschaltungen sind dabei an die T_{11} - bzw. T_{14} -Verschaltung aus [151] angelehnt. Während Verschaltung T_{11} die gegenüberliegende Positionierung der Tabs am äußeren Ende der Zellwicklung vorsieht, entspricht Verschaltung T_{14} der diagonalen Positionierung der Tabs am gegenüberliegenden Ende der Ableiter (Kathode innen, Anode außen).

Wie anhand von Abb. 4.13 nachvollzogen werden kann, hat die Platzierung der Tabs einen signifikanten Einfluss auf die Impedanzcharakteristik der Rundzelle. Insbesondere in der T_{14} -Verschaltung fällt der um ein Vielfaches höhere resistiv-induktive Beitrag im ersten Quadranten auf. Dieser setzt sich bis in den Polarisationsbereich der Impedanz fort und resultiert in einer signifikanten Deformation letzteren. Diese Beobachtung lässt sich mithilfe des entwickelten Modells zweifelsfrei auf die Stromdichteverteilung in den Ableitern zurückführen, die bei Verschaltung T_{14} zu einer Verstärkung der induktiven Beiträge aus der Elektronenleitung führt. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Identifikation der Verlustprozesse von gewickelten Zellen ohne Berücksichtigung der durch Zelldesign und -geometrie bedingten Beiträge fundamental fehlerhaft ist und gegebenenfalls zu einer Fehlinterpretation der Verlustprozesse im Polarisationsbereich der Impedanz führt. Die qualitative Übereinstimmung der simulierten und der in [151] gemessenen Spektren ist hingegen ein Zeichen, dass die entwickelte Modellstruktur die Stromdichteverteilung bei Variation der Tabpositionen korrekt

beschreibt.

4.3.2 Alterungsmodell basierend auf verteilten Relaxationszeiten

In Abs. 4.3.1 wurden die durch das Elektroden- bzw. Zelldesign bedingten Abweichungen der Impedanzcharakteristik von kommerziellen Rundzellen auf Elektroden- bzw. Zellebene identifiziert und eine Abbildungsvorschrift zur Skalierung der Impedanz von Elektroden- auf Zellebene entwickelt. Diese Abbildungsvorschrift dient im Folgenden als Grundlage für die Entwicklung eines diagnostischen bzw. prädiktiven Alterungsmodells basierend auf der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten. Die Grundidee des Alterungsmodells beruht auf der Annahme, dass die elektrische Domäne des makroskopischen Zellmodells aus Abs. 4.3.1 invariant gegenüber Zellalterung ist. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich die Materialeigenschaften der Ableiter und Zuleitungen (Abmessungen, spezifische elektrische Leitfähigkeiten) im Laufe des Lebenszyklus' der Zelle nur unmerklich verändern. Dahingegen ist für die elektrochemische Domäne mit einer Veränderung der Polarisationsbeiträge bedingt durch die Veränderung materialspezifischer Parameter (spezifische ionische Leitfähigkeit, Austauschstromdichten, Dicke der SEI, etc.) zu rechnen. Da die elektrische bzw. elektrochemische Domäne im entwickelten Zellmodell unabhängig voneinander betrachtet werden können, kann das Impedanzverhalten der Zelle im gealterten Zustand durch Anpassung der elektrochemischen Domäne bei gleichbleibenden Parameterwerten der elektrischen Domäne beschrieben werden. In Abs. 4.3.1.1 wurde δZ_{ec} durch Fit von Z_{exp}^{FC} an ein R-15RC-Modell parametrisiert. Dieses Modell kommt dem Messmodell der DRT mit N charakteristischen Zeitkonstanten (Glg. (2.39)) sehr nahe. Daher kann die elektrochemische Domäne prinzipiell auch über die Verteilungsfunktion von Z_{exp}^{FC} parametrisiert werden. Dies hat den Vorteil, dass die Parametrierung keinerlei Vorwissen über die in der Zelle ablaufenden Verlustprozesse erfordert. Allerdings stellt die Verteilungsfunktion in ihrer Rohform eine nicht-parametrische Darstellung der gemessenen Impedanz dar, sodass die Diagnose von Alterungsmechanismen auf die retrospektive Analyse der veränderten Verteilungsfunktionscharakteristik beschränkt ist. Für eine prädiktive Analyse von Alterungsmechanismen ist daher eine parametrische Darstellung der Verteilungsfunktion erforderlich, die eine physikalisch motivierte, mit dem Messmodell der DRT konforme Abbildung des Alterungsverhaltens gestattet.

Die parametrische Darstellung der DRT wird in dieser Arbeit über das *Peak-Fitting* genannte Verfahren erzeugt, das die numerische Verteilungsfunktion $h_k(\tau)$ über die Summe von N_{PF} gaußschen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen approximiert:

$$h_{k,PF} = \sum_{n=1}^{N_{PF}} a_n \cdot \exp \left(- \left(\frac{\log f - b_n}{c_n} \right)^2 \right). \quad (4.25)$$

Dabei bildet jede Dichtefunktion genau einen, in der numerischen Verteilungsfunktion eindeutig identifizierbaren Peak ab. Als *eindeutig identifizierbar* wird ein Peak bezeichnet, dessen

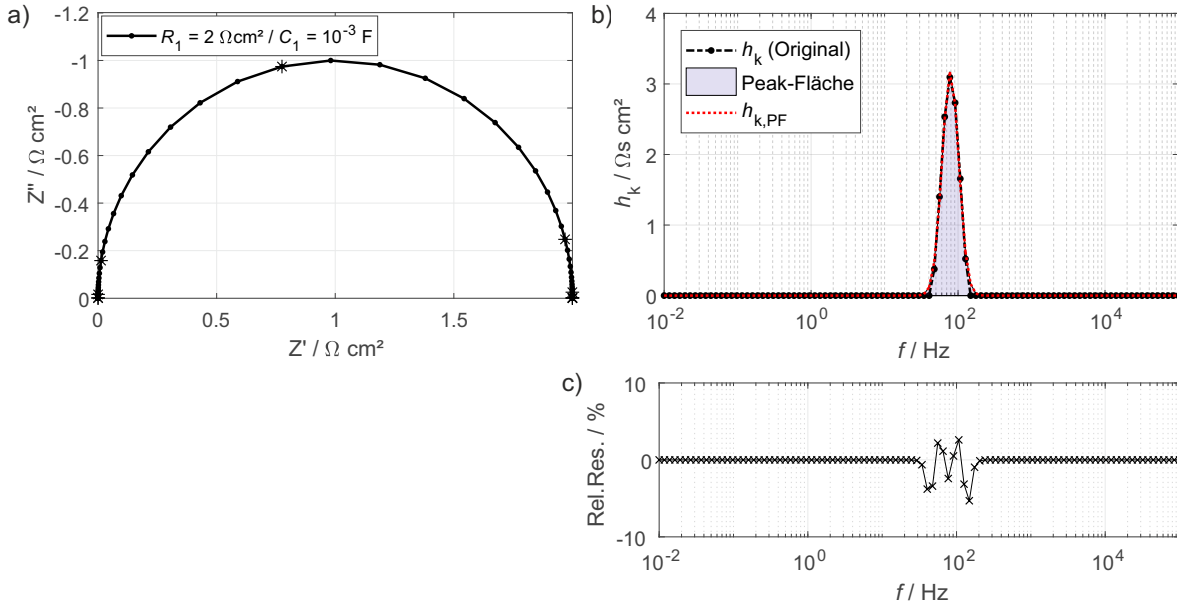


Abbildung 4.14: Demonstration des Peak-Fitting-Verfahrens am Beispiel der simulierten Impedanz eines RC-Gliedes ($\lambda = 10^{-6}$): a) Nyquistplot, b) Numerische (h_k) bzw. parametrische ($h_{k,PF}$) Verteilungsfunktion, c) Relative Residuen.

Verteilung mindestens ein lokales Maximum oder einen Sattelpunkt erkennen lässt, der die Zuordnung des Peaks zur Mittenfrequenz ($\hat{=}$ Frequenz mit maximaler Peakhöhe) des unterliegenden Prozesses gestattet. Um die lokalen Maxima bzw. Sattelpunkte zuverlässig detektieren zu können, muss der Regularisierungsparameter λ bei Berechnung der numerischen Verteilung so gewählt werden, dass die relevanten Peaks in der Verteilungsfunktion klar voneinander getrennt sind. Daher ist eine starke Regularisierung der Kostenfunktion \hat{S} in Glg. (2.45) dem Peak-Fitting-Verfahren abträglich, da die Peaks in diesem Fall nicht mehr aufgelöst werden können (zum Einfluss des Regularisierungsparameters auf die numerische Verteilungsfunktion siehe Abb. 2.7). Für eine zuverlässige Identifikation der wesentlichen Polarisationsbeiträge mittels DRT ist die Überregularisierung von \hat{S} jedoch generell abträglich. Bei einer konservativen Wahl von λ ($\lambda \stackrel{!}{<} 10^{-3}$) kann hingegen davon ausgegangen werden, dass die Berechnung von $h_{k,PF}$ nicht durch die Regularisierung beeinträchtigt ist. In Abb. 4.14 ist das Verfahren beispielhaft an der simulierten Impedanz eines RC-Gliedes demonstriert. Durch die Regularisierung entspricht h_k keinem Diracpuls, sondern einer charakteristischen Verteilung der Beiträge um die Mittenfrequenz (Abb. 4.14 b)). Die Charakteristik dieser Verteilung kommt der von $h_{k,PF}$ aus Glg. (4.25) sehr nahe, wie anhand der relativen Residuen (Abb. 4.14 c)) nachvollzogen werden kann. Daher handelt es sich bei $h_{k,PF}$ um eine adäquate Beschreibung der numerischen Verteilung h_k , mit dem Unterschied, dass die Charakteristik der Verteilung über eine Anpassung der Parameter a_n , b_n bzw. c_n gesteuert werden kann.

Dies ist in Abb. 4.15 verdeutlicht, in der die Sensitivität der einzelnen Parameter ausgehend vom Parametersatz des Fits von $h_{k,PF}$ an die numerische Verteilung des RC-Gliedes aus Abb. 4.14 b) untersucht ist. Es können folgende Beobachtungen gemacht werden:

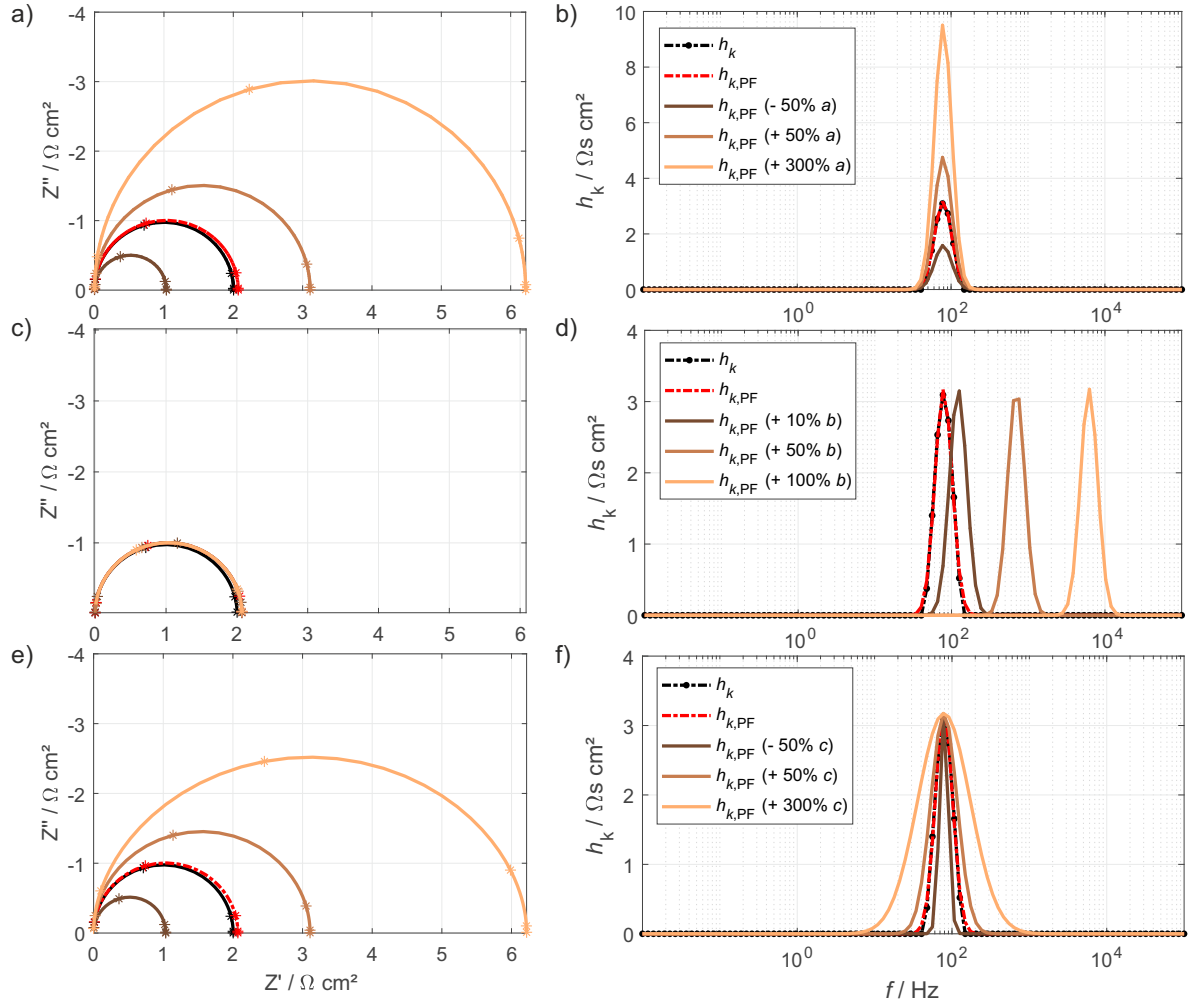


Abbildung 4.15: Simulation des Einflusses der Parameter a_n , b_n und c_n auf Charakteristik von $h_{k,PF}$: Nyquistplots (Teilabbildungen a), c) und e)), bzw. Verteilungsfunktionen (Teilabbildungen b), d) und f); jeweils mit $\lambda = 10^{-6}$).

- Die Impedanz des RC-Gliedes kann aus $h_{k,PF}$ nahezu fehlerfrei rekonstruiert werden. Bedingt durch die Abweichungen zwischen h_k und $h_{k,PF}$ in den Randbereichen (Abb. 4.14 c)) wird der Widerstand des RC-Gliedes geringfügig überschätzt.
- Eine Veränderung des Parameters a_n führt zu einer Vergrößerung/Verkleinerung der Peakamplitude des durch die jeweilige Dichtefunktion abgebildeten Peaks bei gleichbleibender Peakbreite, und damit zu einer Vergrößerung von R_{RC} .
- Die Veränderung von b_n führt zu einer Verschiebung des jeweiligen Peaks parallel zur logarithmischen Frequenzachse. Sowohl Peakhöhe als auch Peakbreite bleiben für diese mathematische Operation erhalten. Dies kommt einer Veränderung der charakteristischen Zeitkonstante τ_{RC} des RC-Gliedes gleich.
- Eine Anpassung von c_n bedingt eine Verbreiterung des jeweiligen Peaks bei gleichbleibender Peakhöhe und -position. Im Frequenzbereich führt diese Operation äquivalent zu a_n zu einer Vergrößerung von R_{RC} bei gleichzeitiger Dämpfung des Halbkreisbogens.

Soll nun die Alterung eines Verlustprozesses mit RC-Charakteristik (z.B. eines Grenzflächenprozesses wie dem Ladungstransferprozess mit angeschlossener Doppelschicht) über die parametrische Verteilungsfunktion beschrieben werden, können in Analogie zu Abs. 3.3.2.3 folgende Vorhersagen gemacht werden:

- Der Widerstand R_i ist umgekehrt proportional zum Austauschstrom von Li-Spezies an der Grenzfläche. Eine Verkleinerung der Grenzfläche (z.B. durch Passivierung, Porenverstopfung oder Materialabtrag) führt zur Reduktion des Austauschstromes und damit zu einer Vergrößerung von R_i . Diese kann entweder über die Vergrößerung von a_n oder c_n abgebildet werden. Welcher der Parameter in der Parameteranpassung überwiegt, hängt davon ab, ob bezogen auf die Morphologie der Grenzfläche eine homogene Verringerung des Austauschstroms angenommen werden kann (a_n dominiert) oder ob die Verringerung auf lokale Bereiche der Grenzfläche beschränkt ist (c_n dominiert).
- Die Kapazität C_i ist proportional zur physikalischen Fläche der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Eine Verkleinerung letzterer macht sich daher in einer Reduktion von C_i bemerkbar. Würde die Reduktion von C_i die Vergrößerung von R_i gerade kompensieren, bliebe die Zeitkonstante τ_i des Prozesses unverändert. Hier wird jedoch die Annahme getroffen, dass die Vergrößerung von R_i die Verringerung von C_i überwiegt, was effektiv zu einer Vergrößerung der charakteristischen Zeitkonstante führt. Diese lässt sich über eine Vergrößerung von c_n abbilden.

Unter Berücksichtigung obiger Annahmen lässt sich das Alterungsverhalten von Grenzflächenprozessen (darunter fallen insbesondere die in Frequenzbereich II der numerischen Verteilung) also über eine Parameteranpassung der parametrischen Verteilungsfunktion $h_{k,PF}$ abbilden.

In Abb. 4.16 ist dies exemplarisch an einer gemessenen Dispersion (Halbzellimpedanz der Kathode aus Zelle B, Abb. 3.16) demonstriert. Hier bezeichnen Z_{DRT} die aus h_k und $Z_{DRT,PF}$ die

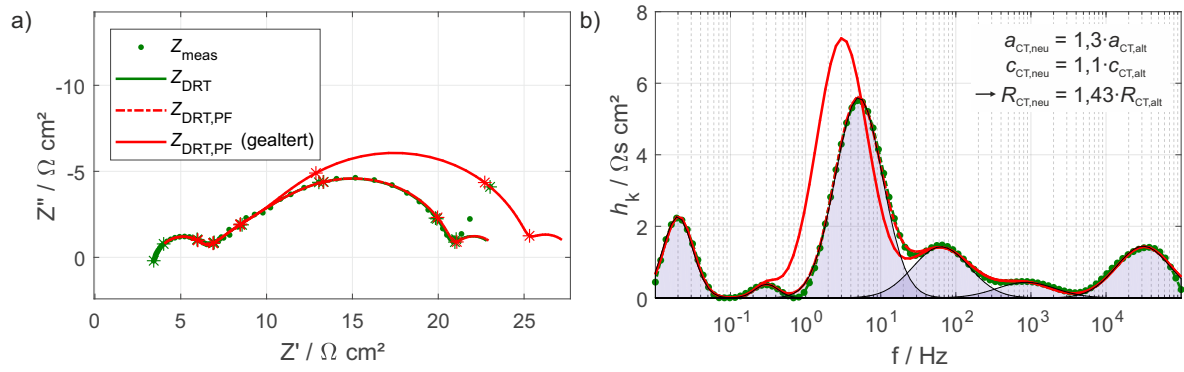


Abbildung 4.16: Anwendung der parametrischen Verteilungsfunktion und Alterungsvorhersage auf eine gemessene Dispersion (Halbzellimpedanz der Kathode aus Zelle B, siehe Abb. 3.16): a) Nyquistplot, b) Numerische bzw. parametrische Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-6}$).

aus $h_{k,\text{PF}}$ rekonstruierten Spektren. Zunächst fällt auf, dass $h_{k,\text{PF}}$ die numerische Verteilung auch für die gemessene Dispersion mit hoher Güte abzubilden vermag (abzulesen an der geringen Abweichung zwischen Z_{DRT} und $Z_{\text{DRT,Pf}}$). Für die Alterungssimulation wird in Abb. 4.16 eine Anpassung der Parameter desjenigen Peaks vorgenommen, der in der Identifikation der Verlustprozesse auf Elektrodenoberfläche dem Ladungstransferprozess an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche zugeschrieben worden ist (Abs. 3.3.2.5). Im vorliegenden Beispiel ist eine Vergrößerung des Parameters a_{CT} um den Faktor 1,3 simuliert. Die dadurch implizierte Vergrößerung der Fläche unter dem Peak bedingte eine Vergrößerung von R_{CT} um den Faktor 1,43. Unter der Annahme einer konstanten Doppelschichtkapazität führt dies zu einer Vergrößerung der charakteristischen Zeitkonstante. Diese ist durch eine Anpassung des Parameters c_{CT} um den Faktor 1,1 berücksichtigt. Im Frequenzbereich führt die Parameteranpassung in der parametrischen Verteilungsfunktion zu einem Anwachsen der Polarisation des entsprechenden Halbkreisbogens.

Es lässt sich festhalten, dass das vorliegende Alterungsmodell eine Alterungsdiagnose bzw. -vorhersage basierend auf der Veränderung der charakteristischen Peaks in der numerischen Verteilungsfunktion ermöglicht. Wird die Anpassung der einzelnen Peaks mit physikalischen Annahmen (z.B. dem Zusammenhang zwischen Widerstandserhöhung und Anpassung der charakteristischen Zeitkonstante (s.o), nicht-verschwindende Prozesse) unterfüttert, gestattet das vorgeschlagene Modell eine Vorhersage beliebiger Alterungsszenarien in Bezug auf die Veränderung des kinetischen Verhaltens der Elektrode bzw. Zelle im Laufe der Alterung. Das Modell bietet sich insbesondere für die Beschreibung des Alterungsverhaltens in Frequenzbereich II an, da die dort vorherrschenden Grenzflächenprozesse über das Messmodell der (parametrischen) DRT nativ abgebildet werden. Für nicht-fraktionale Impedanzen (z.B. Warburg-Impedanz, Impedanz des 1-Pfad-Leitermodells) ist darauf zu achten, dass ein Prozess abhängig von der Regularisierung mehr als einen Peak in der numerischen Verteilungsfunktion umfassen kann (z.B. die aufsteigende Peakfolge der Warburg-Impedanz in Frequenzbereich III). Für diese Form der Verteilungsfunktionscharakteristik muss das Modell gesondert angelernt werden,

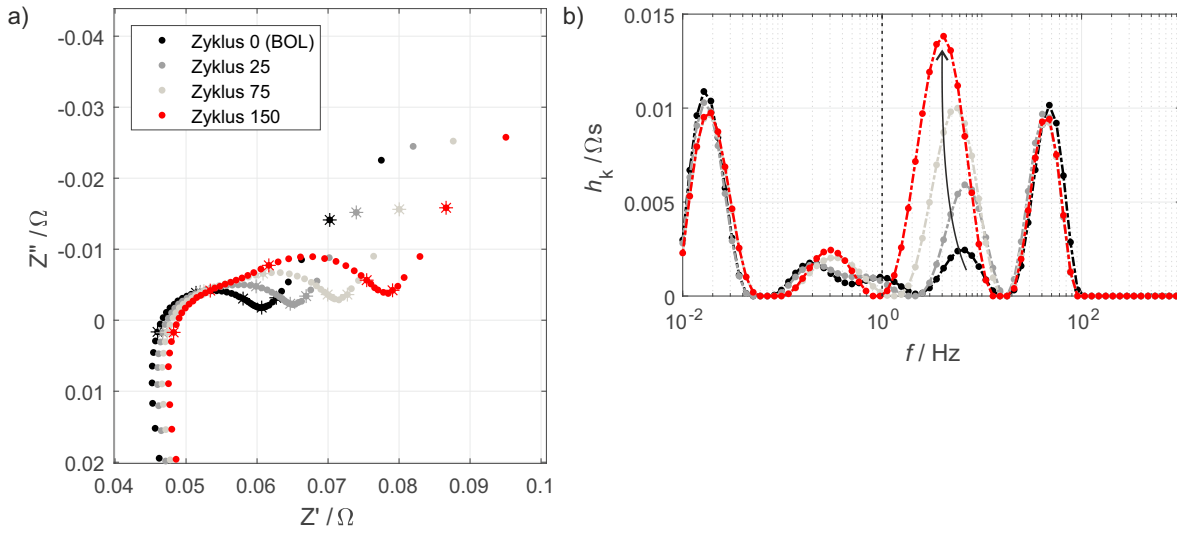


Abbildung 4.17: Gemessene Impedanzänderung von Zelle B während eines zyklischen Alterungsexperiments mit $I_{\text{ch}} = 0,5 C_{\text{nom}} / I_{\text{dis}} = 1 C_{\text{nom}}$ und bei $T = 45^\circ\text{C}$. Die Impedanzspektren wurden in Referenzzyklen bei $\text{SOC} = 50\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$ nach ausreichender Relaxation am Arbeitspunkt aufgenommen: a) Nyquistplot und b) Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-2}$).

um Veränderungen mehrerer Peaks gegebenenfalls als miteinander korreliert zu erkennen.

4.3.3 Anwendung: Identifikation von Übergangsmetall-Auslösung in NMC/Graphit-Zellen

In diesem Abschnitt soll das in Abs. 4.3.2 entwickelte kinetische Alterungsmodell an einem gemessenen Alterungsszenario validiert werden. Dieses umfasst die zyklische Alterung von Zelltyp B im Hochtemperaturbetrieb (Zyklisierung bei $T = 45^\circ\text{C}$ und $I_{\text{ch}} = 0,5 C_{\text{nom}} / I_{\text{dis}} = 1 C_{\text{nom}}$, Referenztests mit Impedanzmessungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $\text{SOC} \in \{0\%; 50\%; 100\%\}$). Die gemessene Sequenz von Impedanzspektren nach bestimmten Zyklenzahlen ist in Abb. 4.17 gezeigt. Die offensichtlichen Veränderungen im Nyquistplot umfassen eine Rechtsverschiebung des gesamten Spektrums und eine Vergrößerung des tieferfrequenten Polarisationsbereichs (Abb. 4.17 a)). Die Verteilungsfunktion gibt weiteren Aufschluss über das genaue Zeitkonstantenintervall, das maßgeblich von der Vergrößerung der Polarisation betroffen ist (Abb. 4.17 b)). Augenscheinlich führt die zyklische Alterung bei $T = 45^\circ\text{C}$ vor allem zu einer Vergrößerung des Beitrags im Frequenzbereich 1 Hz - 10 Hz. Doch selbst aus der Zuordnung des Polarisationsanstiegs zu den charakteristischen Zeitkonstanten kann nicht unmittelbar auf den assoziierten elektrochemischen Prozess geschlossen werden. Deshalb werden die Veränderungen der Impedanzcharakteristik mit dem in Abs. 4.3.1 entwickelten Zellmodell in Kombination mit der parametrischen Verteilungsfunktion (Abs. 4.3.2) näher untersucht. Die dazu erforderlichen Arbeitsschritte sind:

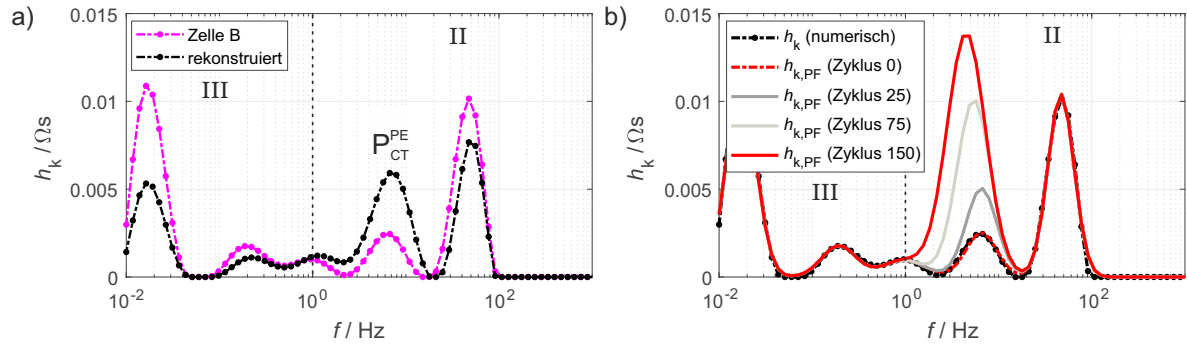


Abbildung 4.18: a) Vergleich von gemessener und rekonstruierter Verteilungsfunktion von Zelle B ($SOC = 50\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda = 10^{-2}$), b) Simulation der entsprechend Abb. 4.17 gemessenen Alterungscharakteristik durch Parameteranpassung in $h_{k,PF}$ ($\lambda = 10^{-2}$).

1. Parametrierung von δZ_{ec} über die parametrische Verteilungsfunktion der Summe der skalierten Halbzellspektren ($h_{k,PF}^{FC}$)
2. Parametrierung von δZ_{el} entsprechend der geometrischen Eigenschaften des kommerziellen Zelltyps B
3. Simulation der veränderten Impedanzcharakteristik durch Modifikation der Parameterwerte in $h_{k,PF}^{FC}$ bei gleichbleibendem Impedanzbelag der elektrischen Domäne

Arbeitsschritt (1) wurde bereits in Abb. 4.16 erfolgreich am Impedanzspektrum der kathodischen Halbzelle demonstriert. Die Übertragung auf δZ_{ec} ist uneingeschränkt möglich und hier daher nicht weiter ausgeführt. Bezogen auf Arbeitsschritt (2) sei hier auf die Untersuchung zum Einfluss der Tabpositionen auf die Impedanzcharakteristik der Rundzelle verwiesen (Abs. 4.3.1.2). Das Elektrodendesign von Zelle B entspricht dem des in jenem Abschnitt simulierten Szenarios T₁₄, also der Positionierung der Ableitertabs an den diagonal gegenüberliegenden Enden beider Ableiter (Details zum Elektrodendesign von Zelle B in Abs. 3.1). Dies erschwert die Rekonstruktion der Zellimpedanz, denn der Polarisationsbereich zeigt sich für diese Tabbelegung sehr empfindlich gegenüber den Parametern der elektrischen Domäne. Dementsprechend ist die Rekonstruktion des Impedanzspektrums von Zelle B mit dem vorliegenden makroskopischen Modell nur eingeschränkt möglich, wie anhand des Vergleichs von originaler und rekonstruierter Verteilungsfunktion nachvollzogen werden kann (Abb. 4.18 a)). Prinzipiell können die Anzahl und Frequenzlage der Peaks zwar vollständig wiedergegeben werden, allerdings über- bzw. unterschätzt die rekonstruierte Verteilung die gemessene insbesondere in Frequenzbereich II abhängig vom betrachteten Peak. Im ersten Augenblick erschwert dies zwar die quantitative Beurteilung des Alterungsverhaltens über die Parameteranpassung in $h_{k,PF}^{FC}$ (Arbeitsschritt (3)). Für die Zuordnung der Peaks in der Verteilungsfunktion zu den darunterliegenden elektrochemischen Prozessen kann die Rekonstruktion dennoch verwendet werden. Aus der Analyse des Frequenzgangs geht eindeutig hervor, dass der Peak bei ca. 7 Hz dem auf Elektrodenoberfläche bei 3 Hz lokalisierten Ladungstransferprozess der Kathode (Abs. 3.3.2.5) zugeordnet ist. Demnach kann basierend auf der Rekonstruktion die sichere Aussa-

ge getroffen werden, dass die Veränderungen der Charakteristik der Verteilungsfunktion im Laufe der Zyklen (Abb. 4.17 b)) auf die Vergrößerung des kathodischen Ladungstransferwiderstands zurückzuführen sind. Diese Aussage deckt sich mit den vielfach in der Literatur gemachten Vermutungen, dass der Betrieb von Manganspinell- bzw. NMC-basierten Zellen bei hohen Temperaturen zu einer Verschlechterung der Kinetik an der kathodischen Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche führt [197, 260, 261]. Diese Verschlechterung ist durch die Auslösung von Übergangsmetallen und der nachfolgenden Bildung einer Passivierungsschicht auf der Kathodenoberfläche (SPI, engl.: *Solid Permeable Interphase*) bedingt, wobei die Prävalenz beider Prozesse bei hohen Temperaturen größer ist.

Zyklenzahl	$a_{CT,rel}^{PE}$	$b_{CT,rel}^{PE}$	$c_{CT,rel}^{PE}$	$R_{CT,rel}^{PE}$
0	1	1	1	1
25	2	1	1	2,00
75	4	0,9	1,05	4,40
150	5,5	0,8	1,15	6,87

Tabelle 4.3: Relative Veränderung der Verteilungsparameter des kathodischen Ladungstransferpeaks und des resultierenden Ladungstransferwiderstands über Zyklenzahl.

Aufgrund der beobachteten Abweichungen zwischen originaler und rekonstruierter Verteilungsfunktion in Abb. 4.18 a) wird für die Quantifizierung der Impedanzerhöhung in Arbeitsschritt (3) auf die Vorhersage des Alterungsverhaltens über die Parameteranpassung der elektrochemischen Domäne in $h_{k,PF}^{FC}$ verzichtet und stattdessen die parametrische Verteilung der kommerziellen Zellimpedanz Z_{kom} herangezogen. Wie aus Abb. 4.18 b) hervorgeht, kann das gemessene Alterungsverhalten (Abb. 4.17 b)) über die Anpassung des kathodischen Ladungstransferpeaks mit hoher Güte nachgestellt werden. Wie Tabelle 4.3 entnommen werden kann, erlaubt das Peak-Fitting-Verfahren eine exakte Quantifizierung der veränderten Ladungstransferkinetik. So führt die zyklische Alterung zu einer Vergrößerung von R_{CT}^{PE} fast um einen Faktor 7. Interessanterweise deuten die ermittelten Parameterwerte auch auf eine Peakverbreiterung hin (Vergrößerung von $c_{CT,rel}^{PE}$). Den Überlegungen in Abs. 4.3.2 folgend kommt dies einer inhomogenen Alterung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche gleich. Die inhomogene Alterung der Grenzfläche erscheint im vorliegenden Alterungsszenario plausibel, da die Empfindlichkeit typischer Schichtoxid-Kathoden gegenüber Übergangsmetallauslösung von der Reinheit bzw. Defektfreiheit des Kristallgitters abhängt. Diese ist über das Elektrodenvolumen gemittelt typischerweise sehr heterogen verteilt.

Es lässt sich festhalten, dass die Kombination aus makroskopischem Zellmodell und parametrischer Verteilungsfunktion eine quantitative Identifikation und Analyse der kinetischen Alterung von kommerziellen Rundzellen mit einem Minimum an erforderlichem Vorwissen bzw. Annahmen über die in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Prozesse ermöglicht. Besonders für Grenzflächenprozesse stellt die vorgestellte Methode eine physikalische motivierte Alternative zu Ersatzschaltbild-basierten Ansätzen dar, die ohne eine umfängliche Voridentifikation der elektrochemischen Prozesse nicht auskommen und deren Validität stark von den

Modellannahmen abhängt. Die vorgestellte parametrische Verteilungsfunktion kann außerdem als Ausgangspunkt für datengetriebene Alterungsuntersuchungen herangezogen werden, in denen die Veränderungen der Peaks mittels statistischer Methoden (wie z.B. *Support Vector Machines* (SVM)) ausgewertet werden. Insgesamt bietet die parametrische Darstellung der DRT einen deutlichen Mehrwert gegenüber bisher verfügbaren Diagnosemethoden und stellt daher eine signifikante Weiterentwicklung in der zerstörungsfreien Alterungsdiagnostik von Lithium-Ionen-Zellen dar.

4.4 Kopplung thermodynamischer und kinetischer Alterung

In den vergangenen beiden Abschnitten wurden Modelle zur Identifikation und Analyse thermodynamischer (Abs. 4.2) bzw. kinetischer Alterung (Abs. 4.3) entwickelt, implementiert und validiert. Das thermodynamische Modell beruhte dabei auf der Veränderung der Leerlaufspannungscharakteristik durch die sich im Laufe der Alterung verändernden Elektrodenstöchiometrie. Dabei wurde die Kapazität der Einzelelektroden als homogen und nicht orts aufgelöst angenommen. Im kinetischen Zell- bzw. Alterungsmodell wurde die veränderliche Impedanzcharakteristik auf Zellebene auf die Veränderung bestimmter elektrochemischer Prozesse auf Elektrodenoberfläche zurückgeführt. Die elektrische Domäne wurde dabei längs des Ableiters diskretisiert, um den Einfluss der Stromdichteverteilung im Elektrodenwickel auf die Impedanzcharakteristik der kommerziellen Zelle korrekt abzubilden. Das Impedanzmodell der elektrochemischen Domäne beruhte ähnlich wie das thermodynamische Alterungsmodell auf einer nulldimensionalen Modellgeometrie.

4.4.1 Modellansatz

In diesem Abschnitt sollen die beiden Teilmodelle zusammengeführt und mechanistisch miteinander gekoppelt werden. Wesentliche Inhalte gehen dabei auf die in [249] veröffentlichten Arbeiten zurück. Für die Kopplung der Teilmodelle werden im Folgenden einige Annahmen gemacht:

- Die Ortsauflösung der elektrischen Domäne im makroskopischen Zellmodell (Abs. 4.3.1.1) wird verworfen. Daraus folgt implizit, dass sich die Zellimpedanz der Rundzelle ausschließlich aus der Summe der skalierten Halbzellimpedanzen zusammensetzt und rekonstruieren lässt. Diese Vereinfachung ist notwendig, da sich lokale Alterungseffekte und deren Einfluss auf die Stromdichteverteilung in der Rundzelle zwar detektieren (z.B. anhand der Peakverbreiterung in der parametrischen DRT, Abs. 4.3.3), jedoch schwer einzelnen Pfaden innerhalb der elektrochemischen Domäne des makroskopischen Zellmodells zuordnen lassen. Damit wäre die Bewertung des Alterungszustands bei Anpassung des Modells auf im gealterten Zustand gemessenen Impedanzdatensätzen nicht eindeutig.

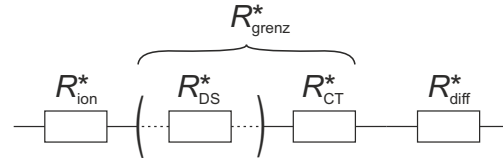


Abbildung 4.19: Vereinfachte Beschreibung des Polarisationsverhaltens der Halbzellen: Abhängig von der Halbzelle umfassen die Polarisationsverluste die Migration von Li-Spezies durch den Elektrolytbulk (R_{ion}^*), Deckschichten (R_{DS}^*), den Ladungstransfer durch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche (R_{CT}^*) und die Festkörperdiffusion (R_{diff}^*).

- Sowohl Elektrodenkapazitäten als auch -impedanzen werden als nulldimensional angenommen. Eine Diskretisierung der Elektrodenimpedanz in z-Richtung (wie z.B. für die anodische Halbzelle in Abs. 3.3.4) entfällt. Dadurch geht die Ortsauflösung der elektrochemischen Domäne für die Vorhersage des Alterungsverhaltens verloren. Obwohl die inhomogene Alterung in z-Richtung plausibel erscheint, ist derzeit noch zu wenig über den Einfluss der Sekundärstruktur auf das Alterungsverhalten der Elektrode bekannt.
- Die Porosität der Elektroden wird vernachlässigt. Stattdessen werden die Elektroden als homogene, quaderförmige Volumina mit Dicken $d_{\text{AM}}^{\text{PE}}$ bzw. $d_{\text{AM}}^{\text{NE}}$ angenommen. Diese Annahme folgt unmittelbar aus der zuvor genannten.
- Die in Abs. 3.3.2.2 identifizierten Polarisationsbeiträge aus Kontaktwiderständen werden vernachlässigt. Damit setzen sich die Beiträge auf Halbzellebene ausschließlich aus den elektrochemischen Prozessen zusammen. Diese Annahme ist dadurch begründet, dass die Impedanzbeiträge der Ableiter-Aktivmaterial-Grenzfläche in der kommerziellen Zelle durch die induktiven Anteile des Zellwickels überlagert sind und aus dem Impedanzspektrum der kommerziellen Zelle nicht eindeutig hervorgehen. Zudem sind die Kenngrößen bzw. Einflussgrößen, die über den Kontaktwiderstand und dessen Veränderung im Laufe der Zellalterung entscheiden, bisher weitestgehend unbekannt, sodass die Kopplung mit den Alterungsmoden des thermodynamischen Modells rein hypothetischer Natur wäre.
- Die Zeitkonstanten der elektrochemischen Prozesse (in Abs. 3.3.2.2 mittels DRT-Analyse identifiziert) werden nicht berücksichtigt. Die Polarisationsverluste werden als rein ohmsche Beiträge modelliert. Diese Annahme ist für die Simulation des Polarisationsverhaltens der Halbzellen im Zeitbereich gerechtfertigt, da die Simulationsdauer in der Regel größer als die größte Zeitkonstante der jeweiligen Halbzelle ist. Daher kann die Polarisation der Halbzellen für die Laufzeit der Simulation als eingeschwungen angesehen werden.

Unter diesen Voraussetzungen kann das Polarisationsverhalten der Halbzellen vereinfacht mit dem in Abb. 4.19 gezeigten Ersatzschaltbild beschrieben werden. Dabei bezeichnen R_{ion}^* die Verluste durch Migration von Li-Spezies im Flüssigelektrolyten, R_{grenz}^* die Grenzflächenverluste durch Migration (R_{DS}^*) und Ladungstransfer (R_{CT}^*) an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und R_{diff}^* die Verluste durch Festkörperdiffusion. Mathematisch ist R_{ion}^* durch

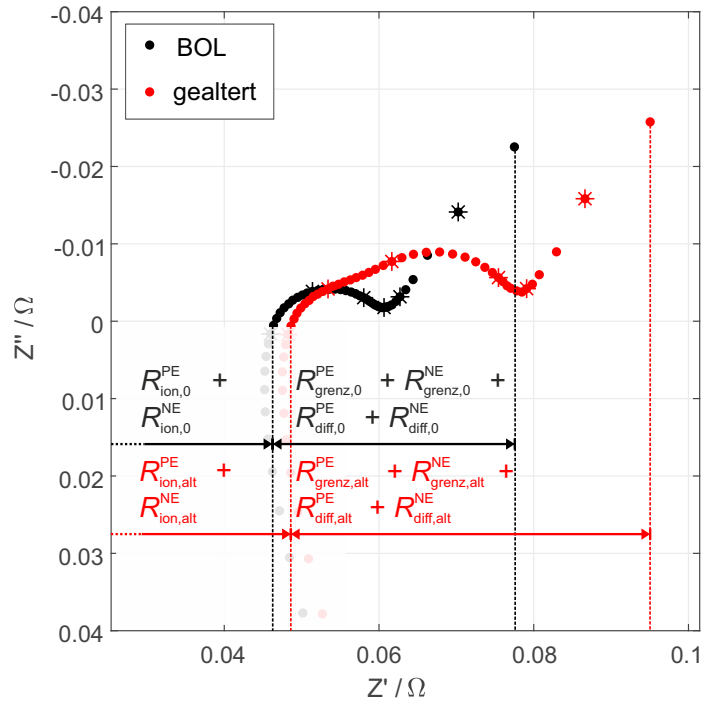


Abbildung 4.20: Schematische Zuordnung des Impedanzanstiegs auf Vollzellebene zu den halbzellassozierten Polarisationsbeiträgen R_{ion}^* , R_{grenz}^* und R_{diff}^* .

Glg. (3.1), R_{CT}^* durch die Butler-Volmer-Kinetik (Abs. 2.1.3.4) und R_{diff}^* durch den Vorfaktor R_{war} der Warburg-Impedanz (Glg. (2.57)) beschrieben. Die Verluste durch R_{DS}^* werden in der Literatur oftmals als zusätzlicher Überspannungsbeitrag in der Butler-Volmer-Gleichung berücksichtigt [63, 69, 262], in den Nachfolgenden Betrachtungen jedoch verworfen. In Abs. 2.4.2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Warburg-Vorfaktor bei flächigen Elektroden umgekehrt proportional zur Durchtrittsfläche bzw. Elektrodenfläche angenommen werden kann [102, 121, 124]. Darüber hinaus ist der Austauschstrom durch die Grenzfläche i_{int} mit

$$i_{\text{int}} = j_{\text{int}} \cdot A_{\text{el}} \quad (4.26)$$

proportional zur elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche A_{el} . Deshalb kann für sowohl R_{grenz}^* als auch R_{diff}^* von einer reziproken Abhängigkeit von der aktiven Oberfläche der Elektrode ausgegangen werden. Dies trifft für R_{ion}^* zwar auch zu, hier wird jedoch angenommen, dass bezogen auf die Veränderung von R_{ion}^* durch Alterung σ_{ion} den dominierenden Beitrag in Glg. (3.1) darstellt.

Übertragen auf die sich im Laufe der Alterung veränderliche Impedanzcharakteristik der Vollzelle bedeutet dies, dass sich relative Veränderungen des ohmschen Offsets der Impedanz gegenüber dem Neuzustand auf eine Veränderung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückführen lassen, wohingegen die relative Vergrößerung der Halbkreisbögen im Polarisationsbereich der Impedanz durch eine Verringerung der elektrochemisch aktiven

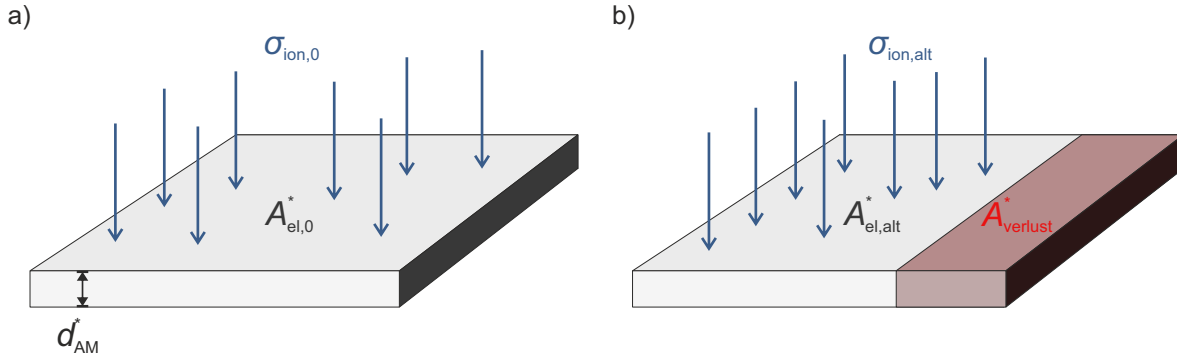


Abbildung 4.21: Schematische Skizze zur Kopplung der thermodynamischen und kinetischen Degradationsmoden a) im Neuzustand und b) im gealterten Zustand der jeweiligen Halbzelle: Der AM-Verlust verursacht eine proportionale Reduktion der elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche A_{el} , die sich wiederum in einer proportionalen Vergrößerung des Ladungstransfer- bzw. effektiven Diffusionswiderstandes bemerkbar macht. Der Verlust von zyklisierbarem Lithium zeigt sich in einem proportionalen Rückgang der spezifischen Leitfähigkeit, die unter Annahme einer konstanten Stromstärke zu einem größeren Spannungsabfall über dem Elektrolytvolumen führt (angedeutet durch die Pfeile in Richtung Elektrodenoberfläche).

Oberfläche einer oder beider Halbzellen bedingt ist (siehe Abb. 4.20).

An dieser Stelle setzt die Kopplung zu den in Abs. 4.2.2 vorgestellten Degradationsmoden des thermodynamischen Teilmodells an. Unter Annahme flächiger, dichter Elektrodenvolumina (Annahme 3 weiter oben) kann der dort prognostizierte Aktivmaterialverlust als Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche verstanden werden. Dies ist in Abb. 4.21 veranschaulicht: Der absolute Verlust von Aktivmaterial LAM^* impliziert einen proportionalen Verlust von Elektrodenkapazität, der sich als Verlust von aktiver Elektrodenfläche $A_{verlust}^*$ ausdrücken lässt:

$$A_{verlust}^* = \frac{V_{verlust}^*}{d_{AM}^*} \hat{=} \frac{C_{verlust}^*}{C_0^*} = \frac{LAM^*}{C_0^*} . \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} R_{grenz/diff,alt}^* &= R_{grenz/diff,0}^* \cdot \frac{A_{el,0}^*}{A_{el,alt}^*} = R_{grenz/diff,0}^* \cdot \frac{A_{el,0}^*}{A_{el,0}^* - A_{verlust}^*} \\ &= R_{grenz/diff,0}^* \cdot \frac{1}{1 - \frac{LAM^*}{C_0^*}} . \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die Austausch- bzw. Diffusionsstromdichte skaliert also mit einer um $A_{verlust}^*$ verringerten Elektrodenfläche, was zu einem entsprechenden Anstieg von R_{ion}^* bzw. R_{grenz}^* führt. Für die Kopplung des Lithiumverlustes im thermodynamischen Modell und dem Anstieg des ionischen Widerstands im Elektrolyten wird angenommen, dass die Zersetzung von Elektrolyt für die

zu LLI proportionale Reduktion von σ_{ion} verantwortlich ist.

$$R_{\text{ion,alt}}^* = R_{\text{ion,0}}^* \cdot \frac{\sigma_{\text{ion,0}}}{\sigma_{\text{ion,alt}}} = R_{\text{ion,0}}^* \cdot \frac{1}{1 - \frac{LLI}{C_0^{\text{LiPF}_6}}} . \quad (4.29)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird im Folgenden angenommen, dass die Kapazität des Elektrolyten entsprechend der Konzentration des Leitsalzes im binären Lösungsmittelgemisch ($C_0^{\text{LiPF}_6}$) identisch mit der der limitierenden Elektrode ist (C_0^{lim}).

Mit Glgn. (4.28) und (4.29) ist eine einfache Korrelation zwischen den Degradationsmoden des thermodynamischen Alterungsmodells (LLI , LAM^*) und den Alterungsindikatoren der kinetischen Alterung (R_{ion}^* bzw. $R_{\text{grenz/diff}}^*$) hergestellt. In Bezug auf das Polarisationsverhalten der Halbzellen bei Beaufschlagung der Zelle mit einem Lade-/Entladestrom $I \in \{I_{\text{ch}}; I_{\text{dis}}\}$ bedeuten die zusätzlichen Überspannungsbeiträge eine Verschiebung der Halbzellkennlinien gemäß:

$$\Phi^*|_{\text{LLI}} = \Phi_0^* \pm \left(R_{\text{ion,0}}^* \cdot I + \Delta \Phi^*|_{\text{LLI}} \right) \quad (4.30)$$

$$\Phi^*|_{\text{LAM}} = \Phi_0^* \pm \left(\left(R_{\text{grenz,0}}^* + R_{\text{diff,0}}^* \right) \cdot I + \Delta \Phi^*|_{\text{LAM}} \right) , \quad (4.31)$$

mit

$$\Delta \Phi^*|_{\text{LLI}} = \left(\frac{1}{1 - \frac{LLI}{C_0^{\text{lim}}}} - 1 \right) \cdot R_{\text{ion,0}}^* \cdot I \quad (4.32)$$

$$\Delta \Phi^*|_{\text{LAM}} = \left(\frac{1}{1 - \frac{LAM^*}{C_0^*}} - 1 \right) \cdot \left(R_{\text{grenz,0}}^* + R_{\text{diff,0}}^* \right) \cdot I . \quad (4.33)$$

Damit lassen sich die Lithium- bzw. Aktivmaterialverluste in der Zelle eindeutig auf die Veränderung der Polarisation der Halbzellen bei Strombelastung zurückführen.

4.4.2 Anwendung: Identifikation von langfristigen Alterungseffekten durch Lithium-Metallabscheidung

In diesem Abschnitt soll das gekoppelte, thermodynamisch-kinetische Alterungsmodell an dem in [80] gemessenen Alterungsszenario validiert werden. In diesem wurden die langfristigen Alterungseffekte bei Zyklisierung einer Hochleistungszelle mit Graphit/ LiFePO_4 -Chemie (26650 Format, derselbe Zelltyp wie in [151, 153], Elektrodenmaterial identisch mit Zelle A) bei tiefen Temperaturen untersucht. Unter diesen Bedingungen ist der einschlägigen Literatur

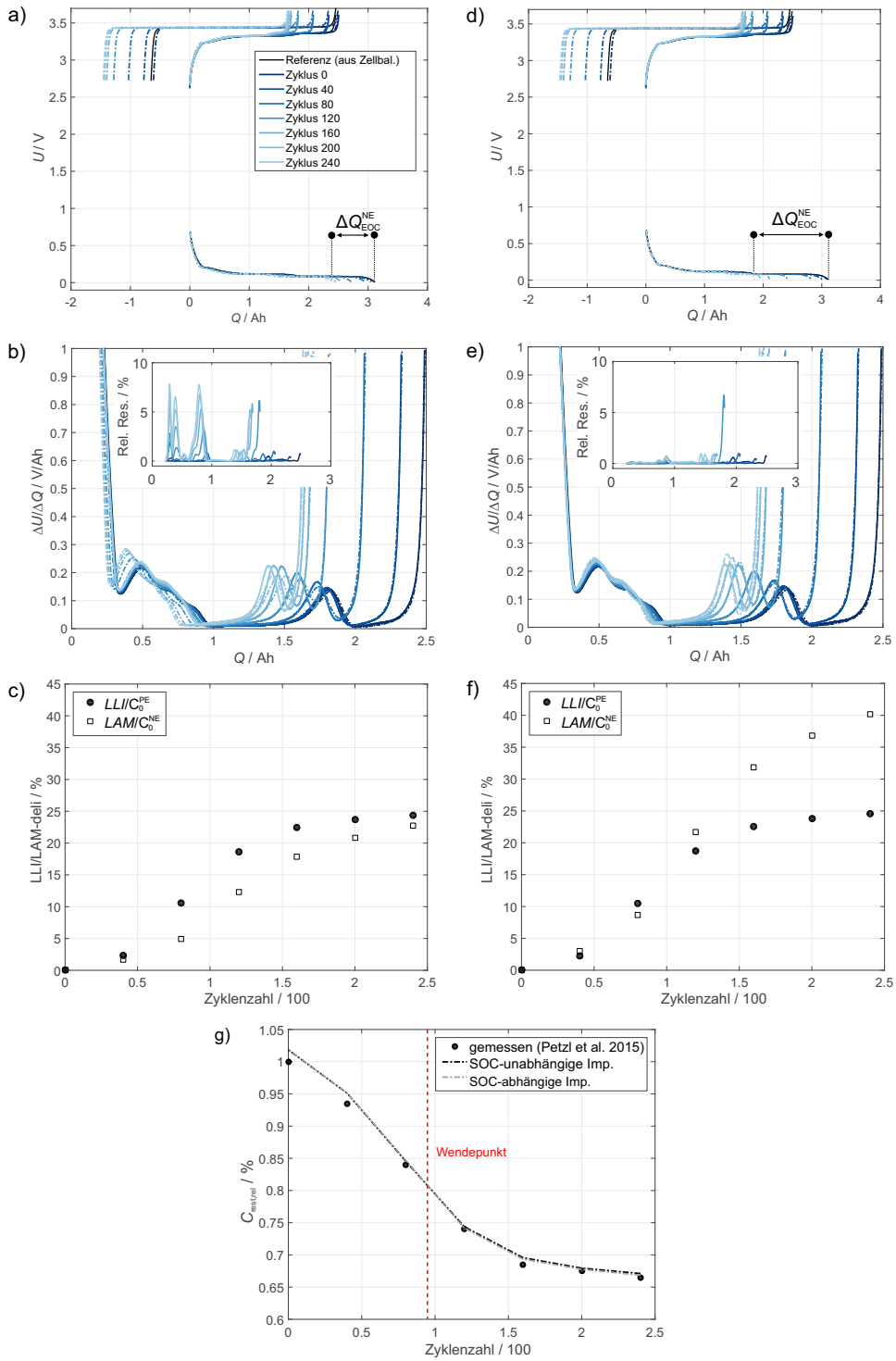


Abbildung 4.22: Identifikation und Quantifizierung des Alterungsverhaltens der Zellen aus Tieftemperaturstudie [80] über das entwickelte gekoppelte Alterungsmodell: Die Teilabbildungen a) - c) zeigen die Veränderung der Elektrodenbalancierung und die identifizierten, relativen LLI- und LAM-Werte für die SOC-unabhängige Implementierung, Teilabbildungen d) - f) die unter Berücksichtigung der SOC-abhängigen Elektrodenalterung. Teilabbildung g) vergleicht die gemessene und simulierte Restkapazität beider Implementierungen vor und nach dem in [80] beobachteten Wendepunkt.

nach zu urteilen die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode der dominierende Alterungsprozess [70, 72, 73, 263, 264]. Dieser führt bedingt durch die Passivierung des abgeschiedenen Lithiums und Neubildung von SEI zu einem ausgeprägten Verlust von zyklisierbarem Lithium [75, 80, 265–268]. Andere Autoren konnten zusätzlich einen Verlust von Aktivmaterial an der Anode feststellen, ohne dafür eine vollständig schlüssige Erklärung anzubieten [265, 269].

Das Besondere des in [80] beobachteten Alterungsverhaltens unter kontinuierlicher Zyklierung der Zelle bei Platingbedingungen ist die S-förmige Restkapazitätscharakteristik, also einem Rückgang des Kapazitätsverlustes pro Zyklus nach Überschreiten einer bestimmten Zyklenzahl (Abb. 4.22 g)). Diese wurde in [80] alleine der Veränderung der Elektrodenstöchiometrie in Folge des Lithiumverlustes zugeschrieben, die im Laufe der Alterung zu einer verminderten Auftretenswahrscheinlichkeit von metallischer Abscheidung und dem damit verbundenen Kapazitätsverlust führt. Diese Aussage soll mit dem hier entwickelten Alterungsmodell validiert werden.

In Abb. 4.22 ist die Identifikation der Degradationsmoden LLI und LAM-deli über den Fit der inkrementellen pOCV-Profile der kommerziellen Zelle im gealterten Zustand an die synthetisch gealterten, inkrementellen Halbzellprofile für die SOC-unabhängige (Teilabbildungen a)-c)) bzw. die SOC-abhängige Implementierung (Teilabbildungen d)-e)) von LAM-deli gezeigt (zur Theorie ladezustandsabhängiger Alterungseffekte siehe Abs. 4.2.3). Den identifizierten Werten (Teilabb. c) bzw. f)) nach zu urteilen lässt sich das beobachtete Alterungsverhalten auf eine Kombination von Lithiumverlust und AM-Verlust an der Anode zurückführen. Dies lässt sich ebenfalls an der veränderten Halbzellcharakteristik (Teilabb. a) bzw. d)) festmachen, die sowohl eine Linksverschiebung der Kathodenkennlinie als auch eine Schrumpfung der Anodenkennlinie anzeigt. Im Vergleich der SOC-unabhängigen und SOC-abhängigen Implementierung ist die Schrumpfung der Anodenkennlinie bei letzterer Implementierung deutlich stärker ausgeprägt als bei ersterer (ablesbar an der gegenüber der SOC-unabhängigen Implementierung deutlich größeren Ladedurchsatzdifferenz $\Delta Q_{\text{EOC}}^{\text{NE}}$ vor und nach Alterung). Dies schlägt sich auch in den absoluten Werten des Aktivmaterialverlustes wieder, die in der SOC-abhängigen Implementierung deutlich größer als in der SOC-unabhängigen ausfallen (Teilabb. f)). Mit Blick auf die relativen Fitresiduen (Insets in Teilabb. b) bzw. e)) fällt auf, dass die SOC-abhängige Implementierung eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der gealterten, inkrementellen Spannungscharakteristik der Vollzelle aufweist. Während beide Implementierungen die veränderte Vollzellcharakteristik bei und jenseits des Stage I/II Phasenübergangs der Graphitelektrode mit hoher Güte abzubilden vermögen, sind die Abweichungen im niederen Ladezustandsbereich der Vollzelle für die SOC-unabhängige Implementierung bedeutend höher als für die SOC-abhängige. Dazu werden die in den Referenztests in [80] aufgenommenen pOCV-Profile und Impedanzmessungen zur Identifikation und Quantifizierung der dominierenden Alterungsmoden herangezogen. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Veränderungen der Leerlaufspannungs- bzw. Impedanzcharakteristik ausschließlich durch die Alterung der anodischen Halbzelle bedingt sind und damit die relative Vergrößerung von $R_{\text{grenz/diff}}^*$ der

Vergrößerung des Grenzflächen- bzw. Diffusionswiderstands der Graphitelektrode zugeordnet werden kann. Diese Annahme deckt sich mit zahlreichen Studien in der Literatur, die keine oder nur unwesentliche Alterung der Kathode in Graphit/LiFePO₄-Zellen diagnostizieren konnten [196, 216, 247]. Die Veränderungen des ionischen Widerstands werden hingegen zu gleichen Anteilen auf die Halbzellen verteilt, da der Verlust von ionischer Leitfähigkeit in Folge von Elektrolytzersetzung das gesamte Separatorvolumen betrifft.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Kapazität der Graphitelektrode abhängig vom Alterungszustand der Vollzelle nur in den niedrig lithiierten Phasen des Graphits vollständig verfügbar ist. Der Argumentation in Abs. 4.2.3 folgend spricht dies für eine räumlich inhomogene Alterung der Graphitelektrode, bei der z.B. tiefer in der Elektrodenstruktur liegende Graphitpartikel im Laufe der Alterung zumindest partiell von der ionischen Domäne der Elektrodenporen abgeschnitten werden oder in Bezug auf die der Interkalation zur Verfügung stehenden Li-Konzentration im Elektrolyten verarmen. Damit wäre die Potentiallage der Graphitelektrode nur so lange von der inhomogenen Alterung unbeeinträchtigt wie die „gesunden“ Bereiche des Graphits das gemessene Halbzellpotential dominieren. Die höhere Übereinstimmung der SOC-abhängigen Implementierung mit der gemessenen Charakteristik ist also ein indirekter Indikator für die Prävalenz inhomogener Anodenalterung, die bereits vielfach in der Literatur beobachtet worden ist [199, 202, 204, 270].

Interessanterweise bleibt die Fähigkeit beider Implementierungen die gemessene Restkapazitätscharakteristik (Abb. 4.22 g)) korrekt und vollständig abzubilden davon unberührt. Dies ist dadurch erklärbar, dass der Kapazitätsverlust auf Vollzellebene im vorliegenden Alterungsszenario ausschließlich von der Degradationsmode LLI bestimmt bzw. unabhängig von LAM-deli ist. Aus dieser einfachen Beobachtung geht hervor, dass konventionelle Alterungsuntersuchungen, die ausschließlich auf die Quantifizierung des Kapazitätsverlustes auf Vollzellebene abzielen, keinerlei Aussage über den durch AM-Verlust bedingten Kapazitätsverlust auf Elektrodenoberfläche gestatten.

Die bisherige Validierung des kombinierten thermodynamisch-kinetischen Alterungsmodells kam ohne die Betrachtung der kinetischen Verluste aus. Dass die vorgeschlagene Korrelation thermodynamischer und kinetischer Alterung valide ist, wird in Abb. 4.23 aufgezeigt. Darin sind die in Abb. 4.22 ermittelten Werte für LLI und LAM-deli mit den jeweils assoziierten Alterungsindikatoren des kinetischen Teilmodells verglichen. Aus Teilabbildung a) geht hervor, dass der prozentuale Verlust zyklisierbaren Lithiums im Alterungsszenario aus [80] nahezu mit der relativen Erhöhung des ohmschen Offsets der Impedanz übereinstimmt. Dies bestätigt die in Abs. 4.4.1 prognostizierte Proportionalität des Lithiumverlustes und der Verringerung der ionischen Leitfähigkeit im Separatorvolumen. In Teilabbildung b) ist der relative Verlust von Aktivmaterial der anodischen Halbzelle (SOC-unabhängige Implementierung) mit dem relativen Anstieg der Summe von $R_{\text{grenz}}^{\text{NE}}$ und $R_{\text{diff}}^{\text{NE}}$ verglichen. Auch hier ist ein nahezu proportionaler Trend zu beobachten. Dies bekräftigt die veranschlagte Korrelation zwischen dem AM-Verlust und dem Anstieg des Grenzflächen- bzw. Diffusionswiderstandes. Dass diese Korrelation auch für ein vergleichbares zyklisches Alterungsexperiment bei höherer Temperatur

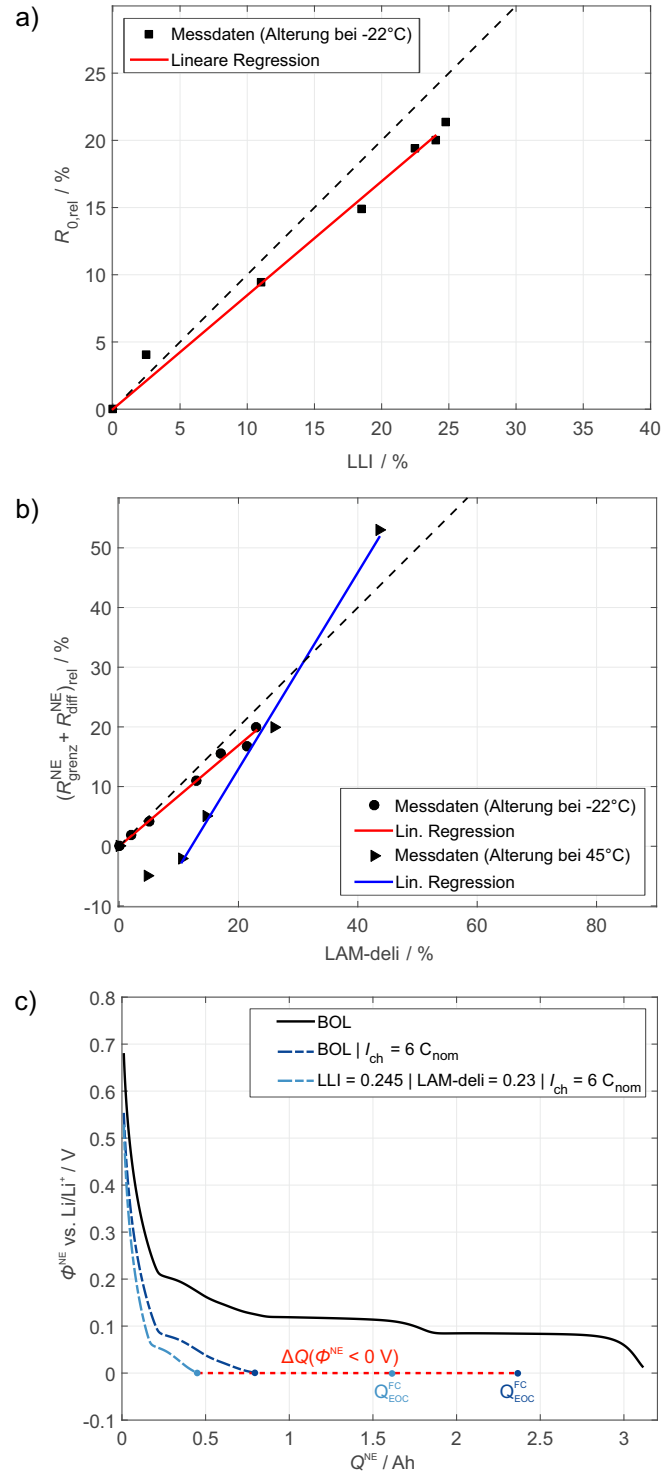


Abbildung 4.23: a)/b) Korrelation der in Abb. 4.22 quantifizierten Degradationsmoden LLI und LAM-deli mit Alterungsindikatoren der kinetischen Alterung (R_{ion}^* , R_{grenz}^{NE} und R_{diff}^{NE}), c) Simulation des anodischen Halbzellpotentials ϕ^{NE} für einen Ladevorgang im Neu- bzw. gealterten Zustand (entsprechend der Werte für LLI und LAM-deli bei Zyklenzahl 240).

Bestand hat, geht aus dem zweiten Datensatz hervor, der aus den gemessenen pOCV-Profilen und Impedanzspektren in [216] rekonstruiert worden ist. Auch in diesem kann eine zumindest lineare, für den LAM-deli Bereich $< 30\%$ nahezu proportionale Korrelation beider Kenngrößen ausgemacht werden. Der Grund für den bei höheren Umgebungstemperaturen geringfügig überproportionalen Zuwachs des Grenzflächen- bzw. Diffusionswiderstands könnte der vergrößerte Einfluss von SEI-Bildung auf die Impedanz der graphitischen Halbzelle sein, die durch das vorliegende Modell nicht abgebildet wird. Eine separate Betrachtung des relativen Zuwachses von R_{DS}^{NE} und R_{CT}^{NE} könnte die Genauigkeit der Vorhersage in Bezug auf die Korrelation von Aktivmaterialverlust und Anstieg des Polarisations- bzw. Diffusionswiderstands weiter erhöhen.

Abschließend soll nun auf die S-förmige Restkapazitätscharakteristik eingegangen werden. Diese konnte durch die Analyse der veränderten Elektrodenstöchiometrie (Abb. 4.22) bisher zwar nachgebildet, jedoch nicht mechanistisch erklärt werden. Da das Alterungsverhalten der Zellen im vorliegenden Szenario durch die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche dominiert wird, liegt es nahe, dass der S-förmige Verlauf von $C_{rest,rel}$ durch eine Verringerung der in jedem Zyklus aufs Neue irreversibel abgeschiedenen Lithiummenge bedingt sein muss. Im Folgenden wird angenommen, dass diese Menge proportional zum Ladedurchsatz der Zelle bei $\Phi^{NE} < 0\text{ V}$ geg. Li/Li^+ ist, also wenn das Halbzellpotential der Anode unter das Gleichgewichtspotential von Lithium (GgP) fällt. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies auftritt, korreliert mit der Überspannungsreserve der Graphitanode gegenüber dem GgP. Diese Reserve entspricht bei konstanter Polarisation gerade dem Ruhepotential Φ_0^{NE} . Deswegen ist das Auftreten von Lithium-Metallabscheidung besonders bei hohen Interkalationsgraden der Graphitelektrode wahrscheinlich, bei denen Φ_0^{NE} nahe des GgPs liegt.

Die Erklärung in [80], dass der im Laufe des Experiments immer geringer werdende Kapazitätsverlust pro Zyklus ausschließlich durch die in Folge von Lithiumverlust veränderte Elektrodenstöchiometrie bedingt ist, muss unter Berücksichtigung der in Abb. 4.22 quantifizierten Degradationsmoden verworfen werden: Da für beide Implementierungen mindestens in selbem Maße AM-Verlust der Anode wie Lithiumverlust diagnostiziert worden ist, sollte die Auftretenswahrscheinlichkeit für Lithium-Metallabscheidung im Laufe der Zyklen konstant bleiben, der beobachtete Rückgang des Kapazitätsverlustes pro Zyklus also ausbleiben.

Die verminderte Auftretenswahrscheinlichkeit für Lithium-Metallabscheidung in späteren Zyklen ist ausschließlich unter Hinzunahme des Polarisationsanstiegs der negativen Halbzelle im gekoppelten Alterungsmodell zu erklären: In Abb. 4.23 c) ist dazu die Halbzellcharakteristik der Graphithalbzelle im Neu- und entsprechend der bei Zyklus 240 bestimmten LLI/LAM-deli Werte gealterten Zustand simuliert. Die Stromrate von $6 C_{nom}$ (bezogen auf die Kapazität der Vollzelle im Neuzustand) wurde gewählt, um das Polarisationsverhalten der Zelle bei $1 C_{nom}$ und $T = -22^\circ\text{C}$ (Testbedingungen in [80]) anzunähern. Aus Abb. 4.23 c) geht hervor, dass der Ladedurchsatz unter 0 V ($\Delta Q(\Phi^{NE} < 0\text{ V})$) im gealterten Zustand deutlich geringer als im Neuzustand der Zelle ist. Im gekoppelten Modell ist dies durch die zusätzlichen Überspannungen der Graphithalbzelle zu erklären, die entsprechend der eingestellten Ladeschlussspannung

($U_{\text{EOC}} = 3,6 \text{ V}$) zu einem früheren Abbruch der Ladephase und damit zu einem geringeren Ladedurchsatz ΔQ ($\Phi^{\text{NE}} < 0 \text{ V}$) führen. Damit ist die S-förmige Restkapazitätscharakteristik nicht, wie in [80] plausibilisiert, ausschließlich durch das Herauswandern der kathodischen Kennlinie als dem Ladezustandsfenster der Anode aufgrund von Lithiumverlust bedingt, sondern über das komplexe Zusammenspiel von LLI, LAM-deli und dem damit korrelierten IWA der negativen Halbzelle zu erklären. Dies unterstreicht den Mehrwert des gekoppelten Alterungsmodells gegenüber bisher veröffentlichten, die das Alterungsverhalten von kommerziellen Batteriezellen ausschließlich auf die Veränderung der Elektrodenstöchiometrie beziehen.

Insgesamt bietet das vorgestellte, gekoppelte thermodynamisch-kinetische Alterungsmodell einen physikalisch fundierten Anhaltspunkt für das Zusammenspiel von KV und IWA in den Halbzellen. Dadurch lassen sich auf Vollzellebene sichtbare Alterungseffekte mit wenig Aufwand auf die individuelle Alterungscharakteristik der Halbzellen zurückführen und die dafür verantwortlichen Alterungsszenarien skizzieren. Zudem lassen sich aus dem durch das gekoppelte Modell prognostizierte Zusammenspiel von KV und IWA der Halbzellen auf einfache Art Handlungsempfehlungen z.B. für die maximal zu wählende Laderate in gealterten Zellen ableiten. Dadurch kann selbstverstärkende Alterung der Zellen im vorgealterten Zustand durch Lithium-Metallabscheidung begrenzt oder im besten Fall unterbunden werden.

4.5 Bewertung und Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurden die in Kapitel 3 auf Elektrodenebene identifizierten Kenngrößen zur Entwicklung eines diagnostischen bzw. prognostischen Alterungsmodells für Lithium-Ionen-Zellen herangezogen.

Abs. 4.2 griff dabei ein aus der Literatur bekanntes Alterungsmodell zur Analyse der thermodynamischen Alterung auf, das das Leerlaufspannungsverhalten der Zelle im gealterten Zustand aus der Überlagerung künstlich gealterter Ruhepotentialkennlinien beider Halbzellen synthetisiert. In Abs. 4.2.1 wurde dieses Modell für die Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Zellformate parametrisiert und wesentliche Unterschiede der Elektrodenbalancierung verschiedener Zelldesigns herausgestellt. Darüber hinaus wurde eine physikalisch motivierte Modellerweiterung zur Berücksichtigung von ladezustandsabhängigem Kapazitätsverlust der Halbzellen vorgeschlagen und implementiert (Abs. 4.2.3).

Abs. 4.3 widmete sich der Entwicklung eines Teilmodells zur Beschreibung kinetischer Alterung von Batteriezellen. Dieses beruhte angelehnt an das thermodynamische Alterungsmodell auf der Diagnose des Alterungszustandes über die Superposition der Halbzellimpedanzen, berücksichtigte jedoch den Einfluss der Stromdichteverteilung im spiralförmig gewundenen Elektrodenwickel der Rundzelle (Abs. 4.3.1.1). So konnte erstmals modellbasiert gezeigt werden, dass die Elektronenleitung in den Ableitern einen entscheidenden Einfluss auf die makroskopische Impedanzcharakteristik von gewickelten Zellen hat und zu großen Anteilen für die der elektrochemischen Impedanz überlagerten resistiv-induktiven Impedanzanteile ver-

antwortlich ist. Das eigentliche Alterungsmodell beruhte auf der synthetischen Anpassung der Halbzellimpedanzen mithilfe einer parametrischen Beschreibung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (Abs. 4.3.2). Die parametrische Darstellung der DRT stellt ein Novum in der prädiktiven Alterungsdiagnostik dar, da sie das kinetische Alterungsverhalten aus der Veränderung einzelner Polarisationsanteile anhand deren charakteristischer Zeitkonstanten vorherzusagen vermag. In Kombination mit dem in Abs. 4.3.1.1 entwickelten makroskopischen Zellmodell konnte die zyklische Alterung einer typischen NMC-basierten Rundzelle im Hochtemperaturbetrieb erstmals eindeutig der Erhöhung des kathodischen Ladungstransferwiderstandes zugeschrieben werden.

Im letzten Abschnitt von Kapitel 4 wurden die Teilmodelle zur Beschreibung der thermodynamischen bzw. kinetischen Alterung in einem gekoppelten Alterungsmodell miteinander verknüpft (Abs. 4.4). Diesem lag die Idee zugrunde, die Verluste von zyklisierbarem Lithium bzw. Aktivmaterial mit der Veränderung der effektiven Migrations-, Ladungstransfer- bzw. Diffusionswiderstände der Halbzellen zu korrelieren. So konnte z.B. die Erhöhung des Migrationswiderstands von Li-Spezies im Elektrolyten auf den Lithiumverlust in der Zelle und die Erhöhung des Ladungstransferwiderstands auf den Verlust von elektrochemisch aktiver Elektrodenoberfläche bezogen werden. Die Validität dieses einfachen, gekoppelten Modells wurde an einem Tieftemperaturzenario aus der Literatur gezeigt. So konnte der Rückgang des Kapazitätsverlustes pro Zyklus im Laufe der Alterung auf den mit den Lithium- bzw. AM-Verlusten einhergehenden Polarisationsanstieg der anodischen Halbzelle in Verbindung gebracht werden. Das gekoppelte Alterungsmodell stellt also eine physikalisch begründete, einfach zu implementierende Modellerweiterung des thermodynamischen Modells dar und ermöglicht die vollständige Beschreibung des Alterungsverhaltens von kommerziellen Zellen über das alterungsvariante Verhalten der unterliegenden Halbzellen.

5 Verfahren zur Operando-Detektion von Alterungsprozessen

Der Schwerpunkt des vorangegangenen Kapitels war die ex-operando, retrospektive Diagnose von Alterungseffekten basierend auf dem individuellen Alterungsverhalten der Halbzellen. Zur aktiven Vermeidung von Zellalterung z.B. in Batteriepacks von Elektrofahrzeugen werden jedoch Methoden benötigt, die die dafür verantwortlichen Alterungsprozesse bereits zum Zeitpunkt des Auftretens erkennen und die Betriebsparameter des Packs bzw. der Zellen entsprechend anpassen. Das folgende Kapitel widmet sich deshalb der Entwicklung zerstörungsfreier Operando-Methoden zur Detektion von Alterungsprozessen während des Zellbetriebs. Der Fokus soll dabei auf der Erkennung und Quantifizierung von Lithium-Metallabscheidung liegen, die schon in Abs. 4.4.2 als ein schwerwiegender Alterungsmechanismus gekennzeichnet wurde. Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit Methoden zur indirekten Detektion von Metallabscheidung basierend auf dem veränderten Leerlaufspannungs- bzw. Impedanzverhalten nach einem zuvor erfolgten Abscheidungsverfahren (Abs. 5.2). Dahingegen behandelt der zweite Teil die modellbasierte Prädiktion von Metallabscheidung. Dazu wird ein orts aufgelöstes, elektrochemisches Modell vorgestellt, das das dynamische Polarisationsverhalten der Halbzellen während des Zellbetriebs und das Zellverhalten im Überladefall prädiziert (Abs. 5.3). Das Modell ermöglicht außerdem die positionsabhängige Vorhersage der abgeschiedenen Lithiummenge in der porösen Struktur der Graphitelektrode (Abs. 5.3.2.2). Ein Überblick der Inhalte dieses Kapitels verschafft Abb. 5.1.

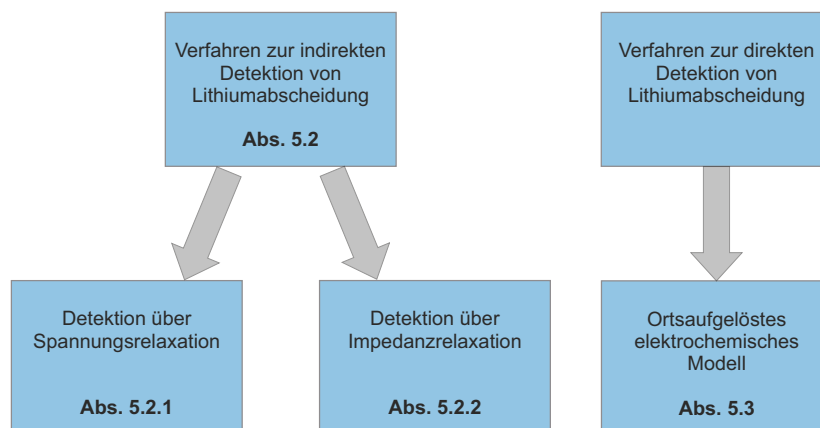


Abbildung 5.1: Übersicht der in Kapitel 5 entwickelten Verfahren zur Operando-Detektion von Lithium-Metallabscheidung.

5.1 Stand der Technik

Obwohl es sich bei Lithium-Metallabscheidung um einen in der einschlägigen Literatur bereits lang bekannten und oft diskutierten Alterungsprozess in Lithium-Ionen-Zellen handelt, sind bisher verhältnismäßig wenige Studien über echtzeitfähige Detektionsmethoden erschienen [68, 69, 71, 74, 76–78, 81, 190, 192, 195, 263, 264, 271–273]. Als wahrscheinlich wichtigster Grund für den derzeitigen Mangel an sensitiven, skalier- und einfach implementierbaren Verfahren muss angeführt werden, dass die Detektion des Plating-Kriteriums (Glg. (2.24)) über die Messung der Klemmenspannung aufgrund der Überlagerung des kathodischen und anodischen Halbzellpotentials nicht ohne weiteres möglich ist. Viele der in der Literatur beschriebenen Verfahren beruhen daher auf der Detektion von beiläufigen Effekten der Metallabscheidung wie z.B. dem Dickenzuwachs durch das zusätzliche Volumen der auf der Anode abgeschiedenen Lithiumschicht. Die folgenden zwei Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über die bisher veröffentlichten Verfahren verschaffen.

Messbasierte Detektionsverfahren

Als eine der ersten neueren Veröffentlichungen schlugen Downie et al. [271] die Detektion von Metallabscheidung über das sich durch Plating veränderte Wärmeflussverhalten der Zelle vor. In kalorimetrischen Messungen von Li/MCMB-Halbzellen konnten sie zeigen, dass die Reoxidation von metallisch abgeschiedenem Lithium (siehe Abs. 2.2.2.1) in der Folgentladung zu einer exothermen Anomalie des Wärmeflusses führt, die der zusätzlichen irreversiblen Wärmeerzeugung durch den Reoxidationsvorgang zugeschrieben werden kann (in Abb. 5.2 a) durch einen grünen Kreis dargestellt). Gleichzeitig ist während des Abscheidungs Vorgangs ein Rückgang des Wärmeflusses zu beobachten. Dieser wurde der gegenüber dem Interkalationsvorgang verminderten reversiblen Wärmeerzeugung der Abscheidungsreaktion zugeschrieben. Auch wenn diese Studie interessante Einblicke in die thermischen Aspekte der Lithium-Metallabscheidung eröffnete, sind die auf Elektrodenoberfläche beobachteten Effekte nur schwer auf die Vollzelle zu übertragen und aufgrund der hohen messtechnischen Anforderungen über den Labormaßstab hinaus nicht anwendbar.

Bitzer et al. bzw. Bauer et al. gingen in ihren Untersuchungen einen anderen Weg und detektierten Lithium-Metallabscheidung in dilatometrischen Messungen basierend auf der irreversiblen [195] bzw. reversiblen Dickenänderung [192, 274] kommerzieller Pouchzellen bei Abscheidung einer signifikanten Lithiummenge. So konnten Bauer et al. [274] zeigen, dass die Relaxation der Zelldicke während der chemischen Reinterkalation von Lithium („Plating-Relaxation“) mit einem negativen Vorzeichen behaftet ist, während die Relaxation höher liegender Graphitphasen („Stage II-Relaxation“) zu einer positiven Dickenänderung nach Abschalten des Stromes führt (siehe Abb. 5.2 b)). Die Autoren begründeten dies durch die Veränderung der Phasenanteile im graphitischen Aktivmaterial der Anode, die eine Dickenänderung entsprechend der durchschnittlichen Gitterabstände der jeweiligen Graphitphase bedingt [29].

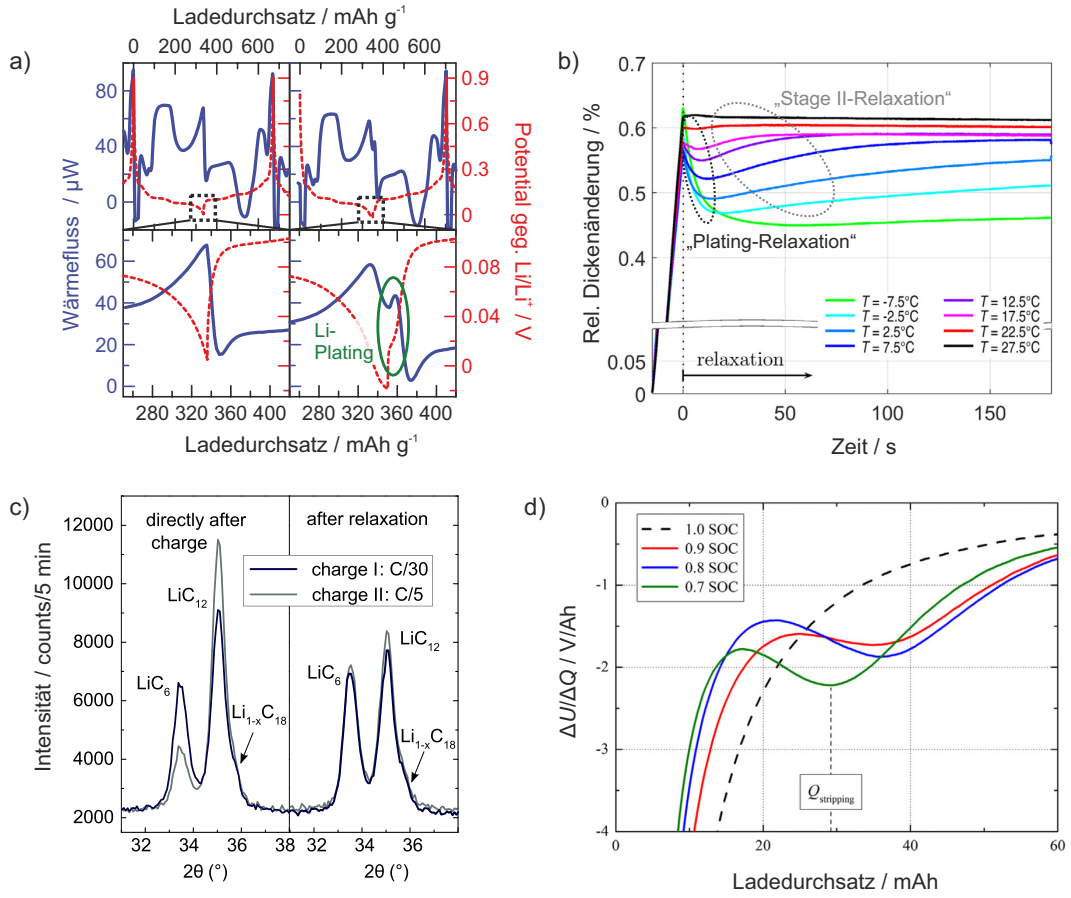


Abbildung 5.2: Übersicht zu veröffentlichten in-situ Verfahren zur Detektion von Lithium-Metallabscheidung: Detektion über a) Wärmeflussanomalie in kalorimetrischer Untersuchung (modifiziert aus [271]), b) Reversible Dickenänderung (modifiziert aus [274]), c) Neutronendiffraktion (modifiziert aus [190]) und d) Mischpotential in Stripping-Entladung (modifiziert aus [76]).

Bei Verwendung auf Pouchzellen ist die im Rahmen dieser Studien vorgeschlagene Detektionsmethode prinzipiell auch für die Anwendung in großformatigen Batteriespeichern interessant. Allerdings erfordert die Methode eine selektive Evaluation abhängig vom jeweilig verwendeten Zellformat bzw. -chemie, um potentielle Störeinflüsse durch Zellerwärmung und/oder die Dickenänderung der Kathode ausschließen zu können.

Einen weiterführenden Nachweis für das charakteristische Phasenrelaxationsverhalten von Graphitelektroden nach erfolgter Lithiumabscheidung lieferten Zinth et al. [190] bzw. Lüders et al. [272] in ihren Arbeiten zur Detektion von Metallabscheidung mittels in-situ-Neutronendiffraktometrie. Obwohl letztere insensitiv gegenüber metallischem Lithium ist, kann aus der Dynamik der dominierenden Phasenanteile des Graphits (LiC_6 , LiC_{12}) während Ladung und Relaxation indirekt auf die Dynamik der Metallabscheidung bzw. -auflösung geschlossen werden. So fanden die Autoren eine verhältnismäßig starke Ausprägung der LiC_{12} -Phase beim Laden der Zelle mit einer Metallabscheidung induzierenden Stromrate. Bedingt durch

die überlagerte chemische Interkalation geht die LiC_{12} -Phase in Relaxation nach und nach in die vollständig lithiierte Phase LiC_6 über (Abb. 5.2 c)). In [272] konnten sie diese Dynamik außerdem mit dem elektrisch messbaren Mischphasenverhalten während der Relaxation korrelieren. Letzteres stellt eine der beiden im Rahmen dieser Arbeit erstmals vorgeschlagenen Detektionsmethoden dar (Abs. 5.2.1).

Dass Lithium-Metallabscheidung sich auf das Klemmenspannungsverhalten der Zellen auswirkt, geht jedoch auf bereits deutlich ältere Veröffentlichungen zurück. So dokumentierten Fan et al. [263] als eine der ersten Arbeitsgruppen das Auftreten einer Spannungsanomalie im Entladeschritt der Zelle nach erfolgter Lithium-Metallabscheidung. Diese führten sie auf das durch die Abscheidung bedingte Mischpotential zwischen dem Graphit-Ruhepotential und der metallischen Phase zurück (siehe Abs. 2.2.2.1). Die Spannungsanomalie wurde in [76] aufgegriffen und zur Quantifizierung der reversibel abgeschiedenen Lithiummenge herangezogen. Den Abbau des Mischpotentials durch chemische Reinterkalation/Stripping wiesen Petzl und Danzer über die differentielle Spannungsanalyse der Entladekennlinie nach, in der der Übergang von Mischpotentialabbau in überlagerte Relaxation durch ein lokales Maximum detektierbar ist (Abb. 5.2 d)). Den Ladedurchsatz bis zu diesem Maximum werteten sie als elektrisches Äquivalent der in der Entladung von der Graphitoberfläche abgelösten Lithiummenge [76]. Ein jedoch bisher ungeklärtes Problem ist, inwieweit die dem Stripping potentiell überlagerte Deinterkalation von Lithium aus der Graphitelektrode die Quantifizierung der zurückgewonnenen Lithiummenge beeinflusst. Hierzu sollen die Untersuchungen in Abs. 5.2.1 weiteren Aufschluss geben.

Abschließend sollen die Arbeiten von Waldmann et al. nicht unerwähnt bleiben, die eine vielversprechende Methodik zur Detektion von Metallabscheidung in rekonstruierten Pouchzellen vorschlugen und erfolgreich demonstrierten [264, 273]. Diese beruhte auf dem Rückbau des untersuchten Zellformats in kleinere Pouchzellen mit Referenzelektrode, in denen das Auftreten von Lithium-Metallabscheidung abhängig von den Betriebsbedingungen der Zelle anhand des Unterschreitens des kritischen Anodenpotentials (0 V geg. Li/Li^+) diagnostiziert wurde. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss von Umgebungstemperatur, Laderate und Ladeschlussspannung wurden zur Identifikation von optimierten Ladeprofilen verwendet, bei deren Anwendung in den rekonstruierten Zellen gerade keine Metallabscheidung festzustellen war. Die identifizierten Ladeprofile wurden anschließend unter Anpassung der Stromraten auf das ursprüngliche Zellformat übertragen. So konnte mit einem CC-CCCV Ladeprofil (OP2 in [273]) eine um den Faktor vier größere auf den Gesamtladedurchsatz bezogene zyklische Lebensdauer als mit einer 0,5C CCCV Ladung erreicht werden. Die Grundidee, das Abscheidungsverhalten der Zelle auf Elektrodenebene zu identifizieren und anschließend auf das Verhalten der Ursprungszelle zu extrapolieren, wird in Abs. 5.3.1 aufgegriffen.

Modellbasierte Detektionsverfahren

Im Bereich der modellbasierten Detektion von Lithium-Metallabscheidung beruhen nahezu alle bisher veröffentlichten Arbeiten auf Erweiterungen der von Fuller, Doyle und Newman [118, 275] vorgestellten Poröse-Elektroden-Theorie [68, 69, 71, 74, 77, 78, 81]. Arora et al. waren eine der ersten, die das pseudo-2D-Modell von Newman et al. für die Vorhersage von Metallabscheidung modifizierten, in dem sie nach Erreichen des Plating-Kriteriums (siehe Abs. 2.2.2.1) eine andere Austauschstromdichte bzw. einen anderen Austauschstromkoeffizienten für die darauffolgende Abscheidungsreaktion annahmen [69]. In dieser Arbeit wurde auch bereits auf die Notwendigkeit einer ausreichenden Überdimensionierung der Anode zur Vermeidung von Metallabscheidung in den Randbereichen der Elektrode hingewiesen.

Tang et al. [71] untersuchten das Erreichen des Plating-Kriteriums in einer zweidimensionalen Zellgeometrie in Bezug auf die laterale Anordnung von Kathode bzw. Anode im Zellstapel. Darin wurde festgestellt, dass ein Anodenüberstand von 2 mm eine signifikante Reduktion der lokalen Überspannungen der Interkalationsreaktion hervorruft und damit der Abscheidung von metallischem Lithium am Elektrodenrand entgegenwirkt.

Perkins et al. [74] modifizierten das pseudo-2D-Modell für die Vorhersage von Metallabscheidung unter limitierten Rechenressourcen eines 8-Bit-Mikrocontrollers. Wesentliche Vereinfachungen betrafen die Elektrolyt domäne, die unter Annahme einer volumengemittelten Lithiumkonzentration modelliert wurde. Das reduzierte Modell erreichte bei einem Rechenzeitverhältnis von 1:5000 eine mit dem Referenzmodell vergleichbare Genauigkeit bei der Vorhersage des Plating-Kriteriums. Legrand et al. [68] machten mit ihrer Arbeit darauf aufmerksam, dass Metallabscheidung entweder ladungstransfer- oder diffusionskontrolliert abläuft, das Erreichen des Abscheidungskriteriums also entweder durch $|\eta_{\text{lim}}| > 0$ oder durch Überschreiten einer kritischen Li-Konzentration an der Partikeloberfläche durch unzureichenden Abtransport der interkalierten Li-Spezies bedingt sein kann.

Tippman et al. bzw. Remmlinger et al. [77, 78] koppelten ein pseudo-2D-Modell an ein nulldimensionales thermisches und ein semi-phänomenologisches Alterungsmodell zur Abschätzung der Zellalterung bei Laden der Zelle bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromraten. Da insbesondere das vorgeschlagene Alterungsmodell deutlich zu kurz greift und reversible Lithium-Metallabscheidung nicht berücksichtigt, kann das Modell höchstens eine qualitative Alterungsvorhersage leisten.

Als eine der neuesten und gleichzeitig fortschrittlichsten Arbeiten auf diesem Gebiet muss das Modell-Framework von Hein et al. [81] angesehen werden. Dieses wurde für die voll-dreidimensionale Simulation von Metallabscheidung im Rahmen eines thermodynamisch motivierten Transportmodells entwickelt. Die Besonderheit dieses Frameworks ist, dass die Interkalationsreaktion bzw. Abscheidungsreaktion auf zwei unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Ratengleichungen basiert. Dadurch ist es möglich, die Überlagerung von Interkalation/Deinterkalation (Reaktion R1), Plating/Stripping (Reaktion R2) und chemischer Interkalation (Reaktion R3) gekoppelt und physikalisch konsistent abzubilden. So konnte durch

Anwendung des Modells auf reale Elektrodenstrukturen erstmals nachgewiesen werden, dass während des Stripping-Vorgangs abhängig vom Entladestrom und dem Ort der metallischen Phase auf der porösen Elektrodenstruktur sowohl Interkalation von gestrippten Li-Spezies in die Graphitstruktur als auch Deinterkalation auftreten können. Das Auflösungsverhalten des metallisch abgeschiedenen Lithiums ist den Erkenntnissen in [81] nach zu urteilen also deutlich komplizierter als bisher angenommen. Teile der in [81] entwickelten Konzepte (unterschiedliche Reaktionspfade für Interkalation und Abscheidung) finden sich in dieser Arbeit entwickelten, echtzeitfähigen Modell wieder (Abs. 5.3.1).

Sollen die bisherigen Modellierungsansätze insgesamt bewertet werden, so ist die Komplexität vieler der bisher vorgestellten Modellklassen der entscheidende Grund, wieso bisher keine online-fähige Detektion von Lithium-Metallabscheidung etabliert werden konnte. Die Modellentwicklungen im Rahmen des zweiten Abschnitts dieses Kapitels (Abs. 5.3.1) sollen aufzeigen, wie Modellierungsansätze beruhend auf vereinfachten Modellstrukturen diese Lücke füllen können. Im folgenden Abschnitt soll aber zunächst auf messbasierte Methoden zur indirekten Detektion von Metallabscheidung eingegangen werden.

5.2 Indirekte Detektion von Lithium-Metallabscheidung

Der folgende Abschnitt thematisiert die Entwicklung indirekter Methoden zur Detektion von Lithium-Metallabscheidung in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen basierend auf der elektrochemischen Charakteristik der negativen Halbzelle während und nach erfolgter Metallabscheidung. Hierbei kann zwischen Methoden, die sich das veränderte Potentialverhalten der negativen Halbzelle zunutze machen (Abs. 5.2.1) bzw. solcher, die sich auf die veränderte Impedanzcharakteristik (Abs. 5.2.2) stützen, unterschieden werden. Für beide Detektionsarten ist ein grundsätzliches anschauliches Verständnis des elektrochemischen Verhaltens von Graphitelektroden im Überladefall unumgänglich.

Die an der Abscheidungs- und Auflösungsreaktion beteiligten Reaktion sind in Abb. 5.3 schematisch dargestellt. Mit Erreichen des Plating-Kriteriums (Glg. (2.24)) wird die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche der Graphitelektrode initiiert. Aufgrund von strukturellen (z.B. unterschiedlichen Partikelgrößen) oder morphologischen (z.B. heterogene Beschaffenheit der SEI) Inhomogenitäten kann die Abscheidung auf lokal eingegrenzte Bereiche der Elektroden- bzw. Partikeloberfläche begrenzt sein. In Abb. 5.3 a) ist dies dadurch veranschaulicht, dass die Lithiumschicht auf der rechten Seite der Oberfläche aufwächst. Nach dem Aufwachsen erster Lithiumkeime werden alle weiteren Lithium-Ionen entweder auf den bestehenden Keimen abgeschieden oder an den noch freien Plätzen der physikalischen Elektrodenoberfläche ($A_{\text{el,phys}}$) interkaliert. Es kommt also zur Aufteilung der Grenzflächenstromdichte in einen durch die Abscheidungsreaktion bzw. durch die Interkalation getragenen Stofffluss (Abb. 5.3 a)) [81]. Da die Kinetiken beider Reaktionen eine Butler-Volmer-Charakteristik (Glg. (2.18)) aufweisen, ist der Anteil beider Reaktionen an der Gesamtstromdichte vom Be-

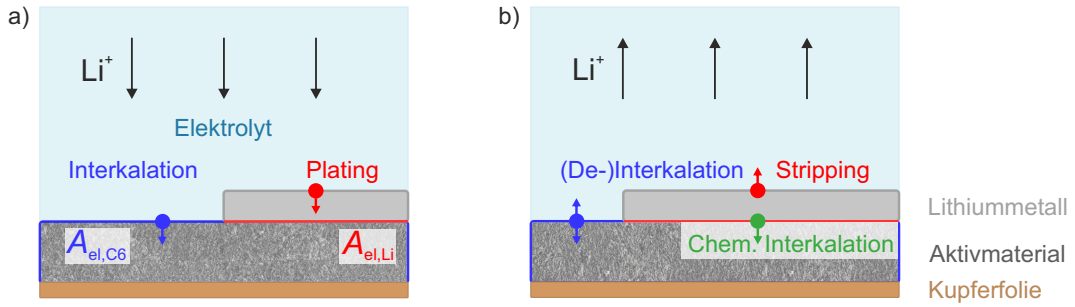


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der im Überladungsfall von Graphitelektroden beteiligten elektrochemischen Prozesse im a) Ladezustand, b) Entlade- bzw. Relaxationszustand (Graphitstruktur aus [276]). Während der Ladephase ist der Stromfluss durch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche durch eine Kombination aus Interkalation und Plating getragen. Das Verhältnis beider ist durch das Verhältnis von freier ($A_{\text{el,C6}}$) und bereits plattierter Oberfläche ($A_{\text{el,Li}}$) bestimmt. Im Entlade- bzw. Relaxationszustand wird das abgeschiedene Lithium durch die Stripping-Reaktion (Umkehrreaktion der Plating-Reaktion) reoxidiert. Parallel dazu werden Lithiumspezies an den unbelegten Stellen der Graphitelektrode ein- und ausgebaut. Der Abbau der metallischen Phase kann außerdem elektroneutral, über die sogenannte *Chemische Interkalation* erfolgen [81].

deckungsverhältnis der Elektrode

$$\Gamma_{\text{Li}} = \frac{A_{\text{el,Li}}}{A_{\text{el,phys}}} = \frac{A_{\text{el,Li}}}{A_{\text{el,C6}} + A_{\text{el,Li}}} \quad (5.1)$$

abhängig, wobei $A_{\text{el,phys}}$ die physikalische, $A_{\text{el,Li}}$ die bedeckte und $A_{\text{el,C6}}$ die noch freie Oberfläche der Elektrode bezeichnet. Γ_{Li} konvergiert im Laufe der voranschreitenden Plattierung gegen eins, wodurch die Grenzflächenstromdichte schlussendlich vollständig durch die Abscheidungsreaktion getragen ist. Im Relaxations- bzw. Entladefall dreht sich die Richtung der Stoffflüsse um (Abb. 5.3 b)). Da es sich bei metallisch abgeschiedenem Lithium um eine thermodynamisch instabile Phase handelt, wird das in der Ladephase abgeschiedene Lithium in der Relaxations- bzw. Entladephase teilreversibel reoxidiert und entweder in den umgebenden Elektrolyten emittiert oder in die noch freien Vakanzen des Aktivmaterials eingebaut. Letzterer Prozess kann dabei auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen kann das metallische Lithium über die Stripping-Reaktion in den Elektrolyten übergehen und direkt im Anschluss auf freien Oberflächenplätzen der Elektrode interkalieren. Über den direkten Kontakt des metallisch abgeschiedenen Lithiums mit der Elektrodenoberfläche kann der Einbau außerdem elektroneutral, über die sogenannte *Chemische Interkalation* erfolgen. Die einzige treibende Kraft für die chemische Interkalation ist das Ruhepotential der Graphitelektrode [81]. Da der durch die chemische Interkalation verursachte Stofffluss nicht in die Ladungsbilanz über den Klemmen eingeht (elektroneutral!), kann auf die Abbaurate der chemischen Interkalation durch Messung nur indirekt geschlossen werden. Sobald sämtliches reversibel abgeschiedene Lithium in den Elektrolyten bzw. das Aktivmaterial der Graphitelektrode übergegangen ist, verhält sich letztere elektrochemisch wieder exakt wie vor dem Abscheidvorgang.

Das im Vorabschnitt entwickelte Verständnis der elektrochemischen Vorgänge von Graphitelektroden im Überladungsfall soll nun auf das zu erwartende Potentialverhalten der Halb- bzw. Vollzelle übertragen werden. Hier bietet sich eine Vorevaluierung des Potentialverhaltens auf Halbzellebene an, da das Potential der Graphitelektrode hier frei vom Einfluss der Gegenelektrode gemessen werden kann. Die auf Elektrodenoberfläche gewonnenen Erkenntnisse können anschließend auf die Vollzellebene übertragen bzw. extrapoliert werden. Wesentliche Inhalte des folgenden Abschnitts sind an die begutachtete Veröffentlichung [277] angelehnt.

5.2.1 Mischpotential in Spannungsrelaxation

Entsprechend den Ausführungen des Vorabschnitts führt die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche der Anode zur Koexistenz einer Interkalations- bzw. einer metallischen Phase. Da beide Phasen bereits im thermodynamischen Äquilibrium ein unterschiedliches Ruhepotential aufweisen, stellt sich ein Mischpotential zwischen den beiden Phasen ein [70, 72, 263] (siehe auch Abschnitt „Messbasierte Detektionsverfahren“, Abs. 5.1). In Kombination mit dem vom zeitlich veränderlichen Bedeckungsverhältnis Γ_{Li} abhängigen Überspannungsverhalten an der Grenzfläche ergibt sich ein komplexes Potentialverhalten der negativen Halbzelle während und nach erfolgter Metallabscheidung. Um dieses näher zu untersuchen, werden im Folgenden zunächst eine Reihe dynamischer Lade-/Entladeexperimente auf Elektrodenoberfläche studiert und evaluiert. Diese bilden die Grundlage für die später vorgestellte Detektionsmethode auf Vollzellebene.

Motivation: Elektrochemische Charakteristik von Lithium-Metallabscheidung auf Halbzellebene In Abb. 5.4 a) ist der Potentialverlauf einer Graphithalbzelle während eines niederrichtigen Interkalationsexperimentes über das Gleichgewichtspotential von Li/Li^+ (GgP) hinweg gezeigt. Nach Unterschreiten des GgPs kommt es zur Ausbildung eines neuen Potentialplateaus bei ca. 10 mV geg. Li/Li^+ („Plating-Plateau“ in Inset von Abb. 5.4 a)). Bei Lithiierung der Elektrode mit einer Rate $\leq C_{\text{nom}}/20$ kann bei Erreichen des GgPs davon ausgegangen werden, dass das Aktivmaterial vollständig lithiiert ist. Unter dieser Annahme ist das Potentialverhalten der Elektrode nach Unterschreiten des GgPs ausschließlich von der Überspannung der Abscheidungsreaktion η_{plat} abhängig. Diese ist über die Butler-Volmer-Gleichung mit der Austauschstromdichte der Abscheidungsreaktion $j_{0,\text{plat}}$ verknüpft (zur Bestimmung von $j_{0,\text{plat}}$ sei auf Anhang A.3 verwiesen). Bei einem konstanten Stromfluss durch die Grenzfläche führt ein Anstieg des Austauschstroms also zu einem Absinken von η_{plat} . Dies deckt sich exakt mit dem experimentell beobachteten Verhalten, denn mit voranschreitender Plating zeigt das Halbzellpotential im Plating-Plateau eine asymptotische Erholung. Der Rückgang der Überspannung dauert so lange an, bis $\Gamma_{\text{Li}} \approx 1$, d.h. bis das Polarisationsverhalten der Graphitelektrode nach den Erklärungen in Abs. 5.2 dem einer flächigen Lithiumelektrode entspricht. Wächst das Lithium hingegen dendritisch auf, ist eine weitere Verringerung der Überspannung aufgrund der Vergrößerung der aktiven Oberfläche möglich (weiterführende

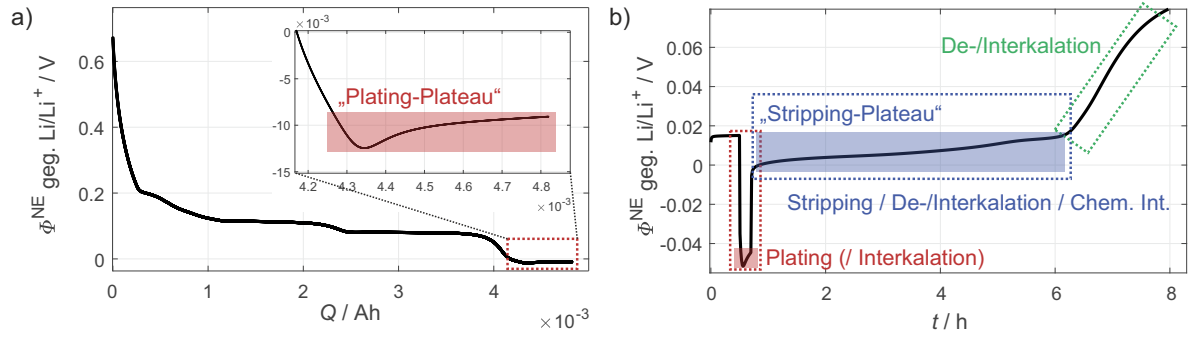


Abbildung 5.4: Elektrochemische Charakteristik einer Graphithalbzelle mit Elektrodenmaterial aus Zelle A ($T = 25^\circ\text{C}$) während a) Abscheidung von metallischem Lithium (CC-Ladung mit $I_{\text{ch}} = C_{\text{nom}}/20$ von $\text{SOC}_0^{\text{NE}} = 0\%$ mit $\Delta\text{SOC} = 120\%$) und b) Stripping-Entladung nach erfolgter Abscheidung (CC-Entladung mit $I_{\text{dis}} = C_{\text{nom}}/40$ nach CC-Ladung von $\text{SOC}_0^{\text{NE}} = 100\%$ mit $I_{\text{ch}} = 1 C_{\text{nom}}$ und $\Delta\text{SOC} = 10\%$).

Informationen hierzu in Anhang A.3).

In der nachfolgenden Entladung ist das Potentialverhalten der Graphitelektrode durch die Reoxidation des metallisch abgeschiedenen Lithiums geprägt (Abb. 5.4 b)). Diese führt äquivalent zum Plating-Plateau zur Ausbildung eines charakteristischen Potentialplateaus („Stripping-Plateau“), jedoch bei einem gegenüber dem GgP positiven Halbzellpotential (Abb. 5.4 b); durch blau-gestrichelten Kasten hervorgehoben). Dass die Potentiallage des Stripping-Plateaus bei einer mit Abb. 5.4 a) vergleichbaren Stromrate nahezu mit dem des Plating-Plateaus übereinstimmt, weist darauf hin, dass die Reoxidation zumindest zu Beginn der Entladung dominant gegenüber der Delithiierung ist. Die nahezu symmetrische Ausprägung des Stripping- bzw. des Plating-Plateaus gegenüber dem GgP deutet außerdem darauf hin, dass die Plating-Stripping-Reaktion einer symmetrischen Butler-Volmer-Charakteristik gehorcht. Der Phasenübergang in das Stage I/II-Phasenequilibrium der Graphitelektrode ist durch die steile Potentialflanke am Ende des Stripping-Plateaus gekennzeichnet und zeigt gemäß [81] den vollständigen Abbau der metallischen Phase an (Abb. 5.4 b); grün-gestrichelter Kasten). Welchen Anteil die Delithiierung von Li-Spezies aus den offenliegenden Teilen der Graphitelektrode im Stripping-Plateau besitzt, ist nach [81] abhängig von der Entladestromstärke. Diese bestimmt, ob die für die Delithiierung erforderliche Überspannung über die externe Anregung geliefert wird. Um dies zu überprüfen, ist in Abb. 5.5 ein Stripping-Experiment unter Variation der Entladestromstärke bei einer zuvor erfolgten Abscheidung mit konstantem Ladedurchsatz gezeigt. Zum Vergleich ist das Potentialverhalten der Halbzelle nach identischem Abscheidungsversuch, jedoch ohne anschließende Entladung gezeigt (Relaxationsfall).

In letzterem Fall relaxiert die Graphithalbzelle genau auf das GgP von Li/Li^+ . Dies ist erwartungsgemäß, da die Graphitelektrode im vorliegenden Experiment bereits vor dem Ladevorgang vollständig lithiiert war. Da die Graphitelektrode damit über keinerlei Vakanzen für Li-Spezies mehr verfügt (siehe Argumentation weiter oben), verbleibt das Lithium auf der Graphitoberfläche und die Graphitelektrode nimmt das Ruhepotential einer metallischen Li-

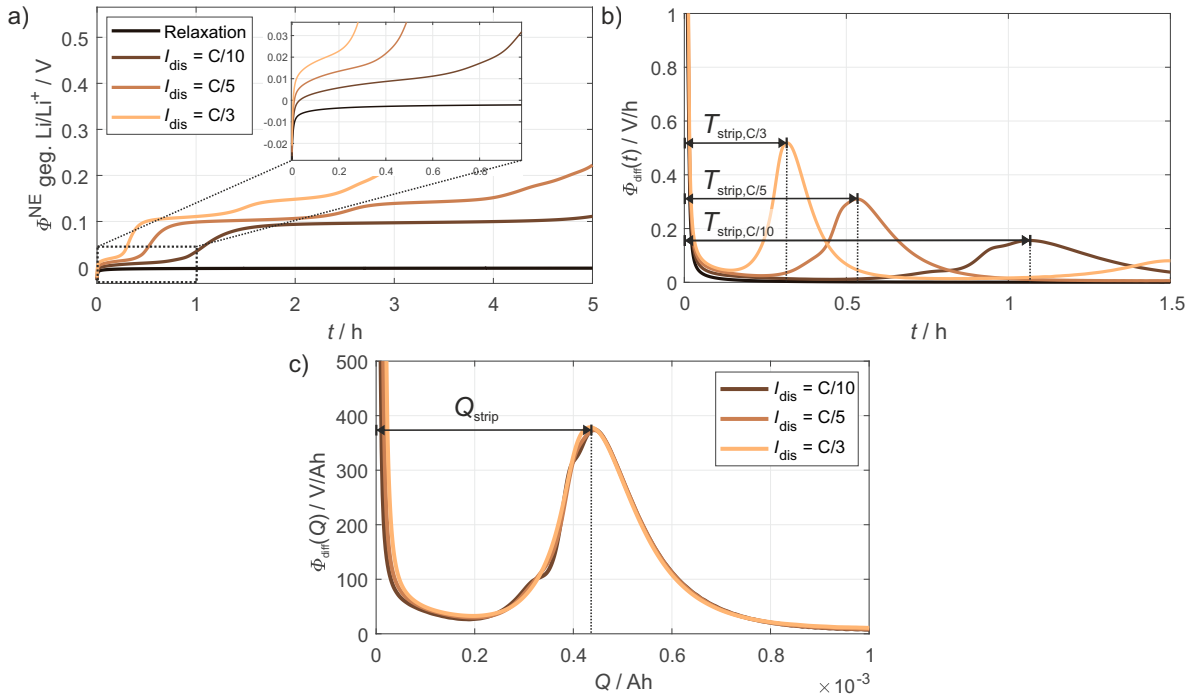


Abbildung 5.5: Stripping-Charakteristik der Graphithalbzelle ($T = 25^\circ\text{C}$) nach einem zuvor erfolgten Plating-Puls von $\text{SOC}_0^{\text{NE}} = 100\%$ mit $I_{\text{ch}} = 1 C_{\text{nom}}$ und $Q_{\text{ch}} = 0,1 C^{\text{NE}}$ bei Variation der Entladestromstärke: a) Potentialkennlinien, b) Differentieller Potentialverlauf bezogen auf Zeit, c) Differentieller Potentialverlauf bezogen auf Ladedurchsatz.

thiumelektrode an. Dahingegen zeigt sich bei aktivem Stripping durch Entladung der Zelle das bereits in Abb. 5.4 b) beobachtete Bild. Allerdings ist das Stripping-Plateau entsprechend der angelegten Rate verkürzt und nach oben verschoben (Inset in Abb. 5.5 a)). Die Schrumpfung des Plateaus kann in der differentiellen Darstellung des Halbzellpotentials

$$\Phi_{\text{diff}}(t) = \frac{\Delta \Phi}{\Delta t} \quad (5.2)$$

nochmals feiner aufgelöst werden (Abb. 5.5 b)). In dieser entspricht das lokale Maximum gerade der größten Steigung des Phasenübergangs in Stage I/II. Damit stellt das lokale Maximum in $\Phi_{\text{diff}}(t)$ einen direkten Indikator für die Zeitdauer des Reoxidationsvorgangs T_{strip} dar. Wird die Ableitung des (Halbzell-)Potentials hingegen auf den Ladedurchsatz bezogen

$$\Phi_{\text{diff}}(Q) = \frac{\Delta \Phi}{\Delta Q}, \quad (5.3)$$

ist das lokale Maximum in $\Phi_{\text{diff}}(Q)$ ein Indikator für die während des Stripping-Vorgangs reversibel zurückgewonnene Lithiummenge [76, 80]. Im vorliegenden Beispiel liegt das lokale Maximum für alle Stripping-Raten beim selben Ladedurchsatz $Q_{\text{strip}} \approx 0,415 \text{ mAh}$. Dieser Wert entspricht exakt dem Ladungsäquivalent der in der vorherigen Lade-Phase abgeschiedenen Lithiummenge. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Auflösung der metallischen

Phase in der vorliegenden Halbzelle bei $T = 25\text{ °C}$ einerseits fast vollständig reversibel und andererseits invariant gegenüber der aufgeprägten Entladestromstärke ist.

Extrapolation der Methode auf Zellebene In diesem Abschnitt sollen die im vorherigen Abschnitt gemachten Beobachtungen zum charakteristischen Potentialverhalten der Anode bei Überladung auf die Zellebene extrapoliert werden. Dabei soll im Gegensatz zu [76, 80] das Auflösungsverhalten des metallisch abgeschiedenen Lithiums in Ruhe (Spannungsrelaxation) als Indikator für Metallabscheidung verwendet werden. Dies hat mehrere Vorteile gegenüber der Stripping-Entladung:

- Die Auflösung des charakteristischen Mischpotentials ist ungestört von Überspannungen durch Entladung der (Halb-)Zelle: Wie in Abb. 5.5 bereits gezeigt, führt das aktive Stripping des abgeschiedenen Lithiummetalls zu signifikanten Überspannungen in Entladerichtung. Diese können abhängig von den Betriebsbedingungen (z.B. bei tiefen Temperaturen) zu einer Auswaschung des Stripping-Plateaus und damit einem Versagen der Detektionsmethode führen.
- Die Detektion unter Leerlaufbedingungen gestattet die beiläufige Charakterisierung des sich zeitlich verändernden Polarisationsverhaltens der (Halb-)Zelle mittels Impedanzspektroskopie (Abs. 5.2.2). Gegebenenfalls kann die Veränderung des Polarisationsverhaltens mit jener des Potentialverhaltens korreliert werden.

Auf Vollzellebene führt die Elektrodenbalancierung (Abs. 4.2.1) dazu, dass Betriebsbedingungen wie in Abb. 5.5 (Abscheidung ausgehend vom vollständig lithiierten Zustand der Graphitelektrode) nicht zugänglich sind. Aus diesem Grund stehen stets ausreichend Vakanzen in der Gitterstruktur der Anode zu Verfügung, um das reversibel abgeschiedene Lithium in der Relaxation aufzunehmen. Da dieser Vorgang abhängig von der abgeschiedenen Lithiummenge sehr schnell vonstattengeht, ist es hilfreich, die Rate der (chemischen) Interkalation durch Absenken der Umgebungstemperatur soweit zurückzufahren, dass die in Abs. 5.2.1 beobachteten Effekte auch auf Zellebene sichtbar werden. Gleichzeitig kann damit ohne genaue Vorkenntnisse über das Polarisationsverhalten der Zelle eine signifikante Abscheidung von metallischem Lithium in der vorangehenden Ladephase sichergestellt werden.

In Abb. 5.6 sind die Spannungs-, Strom- und Temperaturverläufe eines CCCV-Pulsexperiments an Zelle A bei $T = -15\text{ °C}$, $SOC_0^{\text{FC}} = 50\%$, $I_{\text{ch}} = 1\text{ C}_{\text{nom}}$ und einer Variation des Ladedurchsatzes gezeigt. Das Relaxationsverhalten der Zelle wurde dabei in einer fünfstündigen Relaxationsphase untersucht. Um eine ausreichende Polarisierung der graphitischen Halbzelle zu erreichen, wurde der Spannungsabbruch der CC-Phase bzw. die zu haltende Spannung in der CV-Phase auf einen Wert von $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,78\text{ V}$ festgesetzt.

Aufgrund der bei subambienten Temperaturen deutlich größeren Polarisierung beider Halbzellen (Abs. 3.3.2.3) kommt es bei diesen Bedingungen unmittelbar zu Beginn des Ladevorgangs zum Abbruch der CC-Phase (Inset in Abb. 5.6 a)). Demnach erfolgt der größte Anteil des

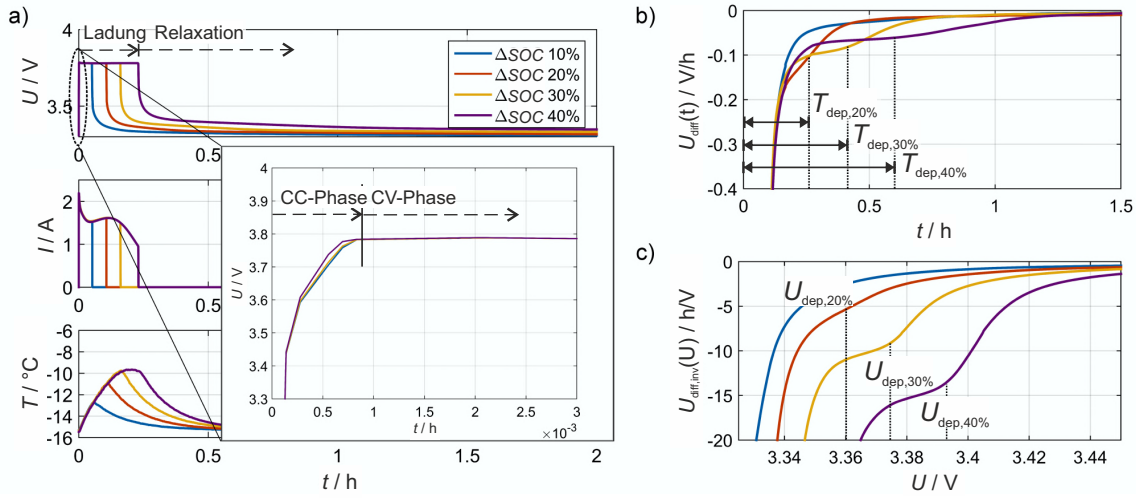


Abbildung 5.6: a) Spannungs-, Strom- und Temperaturverlauf für CCCV-Pulsexperiment bei $T = -15^\circ\text{C}$, $\text{SOC}_0^{\text{FC}} = 50\%$, $I_{\text{ch}} = 2 C_{\text{nom}}$, $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,78\text{ V}$ unter Variation des Ladedurchsatzes ΔSOC , b) Differentielle Spannung in Relaxationsphase, c) Inverse differentielle Spannung.

Ladedurchsatzes in der sich anschließenden CV-Phase. Der Spannungsverlauf in der wiederum darauffolgenden Relaxationsphase deutet zunächst nicht auf die Abscheidung von metallischem Lithium im vorherigen Ladeschritt hin. Weiteren Aufschluss verschafft hier die differentielle Darstellung des Spannungsprofils in der Relaxation $U_{\text{diff}}(t)$ angelehnt an Glg. (5.2). Darin sind, ähnlich wie in Abb. 5.5 bereits auf Elektrodenoberfläche beobachtet, deutliche Anomalien in Form von Sattelpunkten bzw. lokalen Minima zu bestimmten Zeitpunkten während der Relaxationsphase sichtbar. Da sich lokale Maxima in der Halbzellkennlinie der Anode in lokale Minima auf Vollzellebene übersetzen lassen (z.B. nachzuvollziehen in Abb. 4.3 b)), werden die beobachteten Anomalien im Folgenden als Indikator für den Abbau des Mischpotentials in Folge von Metallabscheidung bzw. dem Übergang in Stage I/II-Relaxation (siehe Abb. 5.4 b)) gedeutet. Dass sich die Zeitspanne bis zum Übergang in Stage I/II (T_{dep}) für höhere Ladedurchsätze nach hinten verschiebt, lässt sich über die Menge des metallisch abgeschiedenen Lithiums erklären, die bei doppeltem Ladedurchsatz grob geschätzt doppelt so groß sein sollte. Unter Annahme einer zeitlich konstanten effektiven Abbaurates des metallisch abgeschiedenen Lithiums in der Relaxationsphase [272] sollte dies zu einer proportionalen Vergrößerung von T_{dep} führen. Diese Korrelation scheint mit Blick auf die T_{dep} -Werte in Abb. 5.6 b) gerechtfertigt.

Um die Vollzellspannung beim Übergang der Graphitelektrode in Stage I/II quantitativ zu bestimmen, kann die differentielle Spannungsinverse

$$U_{\text{diff,inv}}(U) = \frac{\Delta t}{\Delta U}, \quad (5.4)$$

herangezogen werden. In dieser wird der nach der Spannung abgeleitete Zeitvektor gegenüber

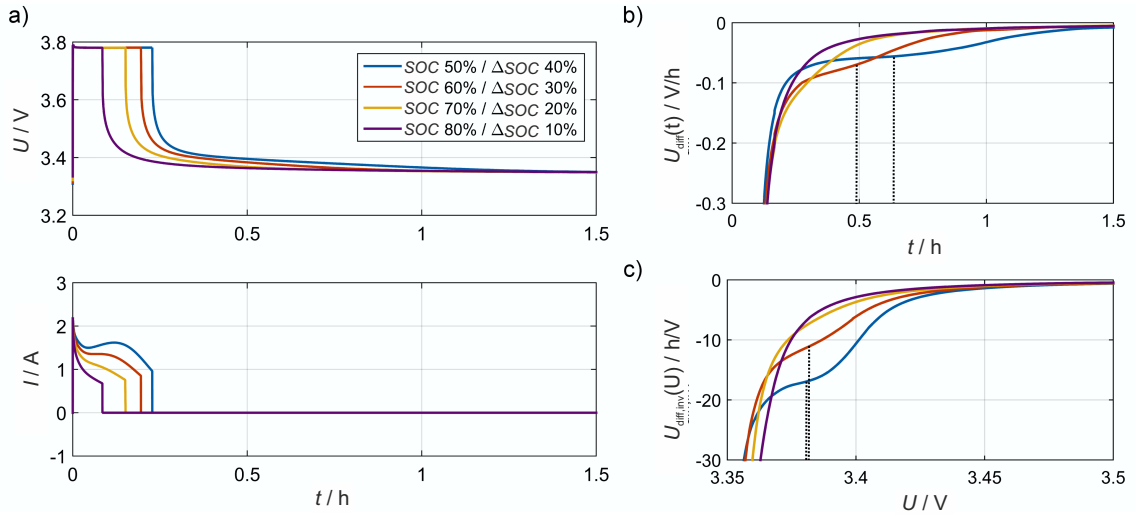


Abbildung 5.7: a) Spannungs-, Strom- und Temperaturverlauf für CCCV-Pulsexperiment bei $T = -15^\circ\text{C}$, $SOC_{\text{end}}^{\text{FC}} = 90\%$, $I_{\text{ch}} = 2 C_{\text{nom}}$, $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3.78\text{ V}$ unter Variation des Ladedurchsatzes ΔSOC , b) Differentielle Spannung in Relaxationsphase, c) Inverse differentielle Spannung.

dem Spannungsvektor aufgetragen (Abb. 5.6 c)). Der vollständige Abbau des Mischpotentials macht sich in dieser Darstellung durch Sattelpunkte bzw. lokale Minima bei distinkten Vollzellspannungen U_{dep} bemerkbar. Im vorliegenden Beispiel sind diese abhängig vom Ladedurchsatz während des Pulses ($U_{\text{dep}} \uparrow$ für $\Delta SOC \uparrow$). Da die Potentiallage des Phasenübergangs in Stage I/II in Relaxation unabhängig von der Menge des abgeschiedenen Lithiums ist, lässt sich der obige Trend in Bezug auf die Abhängigkeit von U_{dep} von ΔSOC auf die Potentiallage der Kathode bei vollständiger Auflösung der metallischen Phase beziehen. Unter Vernachlässigung von Relaxationsvorgängen in der Kathode entspricht die Potentiallage dem ladezustandsabhängigen Leerlaufpotential des Aktivmaterials, das für die untersuchte Zelle (Zelle A) in einem weiten SOC-Bereich konstant und gegen Ladeschluss abrupt ansteigt (siehe Abb. 4.3). Der überproportionale Anstieg von U_{dep} mit steigendem ΔSOC lässt sich deshalb eindeutig der nichtlinearen Ruhepotentialcharakteristik der LiFePO_4 -Elektrode im untersuchten Zellformat A zuweisen.

Um dies zu validieren, ist das Experiment mit unterschiedlichen Ladedurchsätzen, jedoch einem gemeinsamen Zielladezustand $SOC_{\text{end}}^{\text{FC}} = 90\%$ wiederholt worden (Abb. 5.7). Der inversen differentiellen Spannung dieser Messreihe ist zu entnehmen, dass U_{dep} hier unabhängig von der abgeschiedenen Lithiummenge ist (Abb. 5.7 c)). Diese Beobachtung deckt sich mit der zuvor gemachten Vermutung, dass U_{dep} hauptsächlich von der Spannungslage der Kathode abhängt, denn für einen gemeinsamen Zielladezustand sollte Φ^{PE} am Ende der Ladephase für alle Ladepulse identisch sein.

In Abb. 5.8 sind die gemessenen Spannungs- bzw. Stromverläufe eines Versuchs zum Vergleich des Relaxations- bzw. Stripping-Verhaltens der Zelle nach erfolgter Abscheidung entsprechend

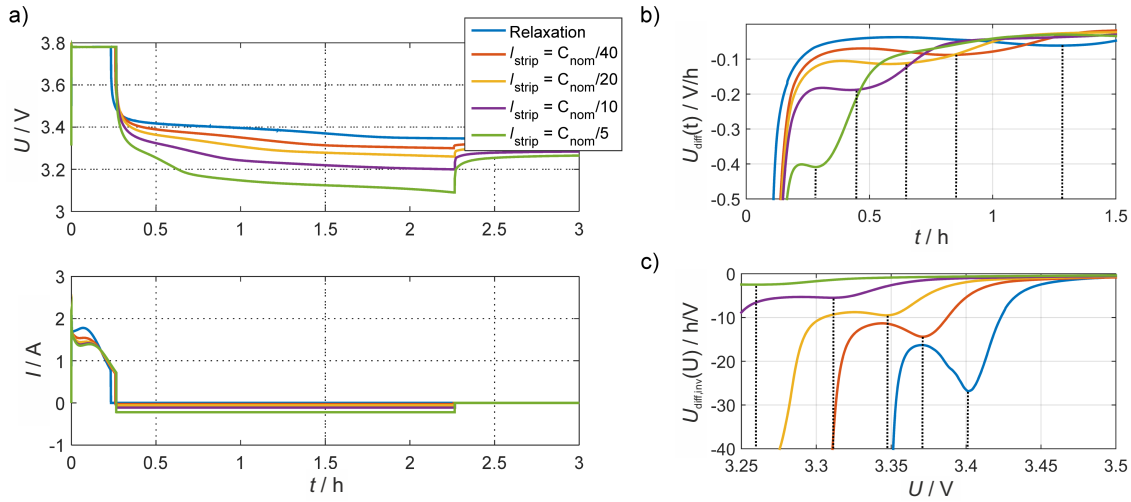


Abbildung 5.8: a) Spannungs-, Strom- und Temperaturverlauf für CCCV-Pulsexperiment bei $T = -15^\circ\text{C}$, $SOC_0^{FC} = 50\%$, $I_{ch} = 2C_{nom}$, $U_{EOC}^{FC} = 3,78\text{V}$, $\Delta SOC = 40\%$ und anschließender Relaxation bzw. Stripping-Entladung mit verschiedenen Raten, b) Differentielle Spannung in Relaxationsphase, c) Inverse differentielle Spannung.

des Versuchs in Abb. 5.6 mit $\Delta SOC = 40\%$ gezeigt. Zunächst fällt auf, dass die Zellspannung während Auflösung des Mischpotentials aufgrund der der Stripping-Entladung überlagerten Überspannungen abhängig von der Entladerate niedrigere Werte als im Relaxationsfall annimmt (Abb. 5.8 a) bzw. c)). Gleichzeitig verschiebt sich der Abbau des Mischpotentials mit steigender Entladerate zeitlich nach vorne. Beide Beobachtungen sind konsistent mit dem auf Halbzellebene beobachteten Verhalten (Abb. 5.5). Dass T_{dep} für den Relaxationsfall größer ist als T_{strip} für die $C_{nom}/40$ -Entladung, deutet bereits darauf hin, dass die effektive Abbaurate in Relaxation höchstens $C_{nom}/40$ beträgt.

Um den Wertebereich weiter einzugrenzen, sind in Abb. 5.9 a) die Entladeraten aus den Stripping-Versuchen über den aus Abb. 5.8 b) ermittelten T_{strip} -Werten aufgetragen. Die Gegenüberstellung dieser Werte weist auf eine invers-exponentielle Abhängigkeit von Entladerate und Abbauzeitpunkt hin, auf Basis derer die effektive Abbaurate in Relaxation extrapoliert werden kann. Aus dem y-Achsenwert bei $T_{dep} \approx 1,3\text{h}$ folgt eine effektive Abbaurate von $C_{nom}/86$ ($\hat{=} 12,7\text{mA}$ für Zellformat A). Aus dieser Rate und T_{dep} lässt sich wiederum ein Ladungsäquivalent für die reversibel abgeschiedene Lithiummenge bestimmen:

$$Q_{Li} = C_{nom}/86 \cdot T_{dep} = 16,5\text{mAh} \quad (5.5)$$

Diese lässt sich mit

$$n_{Li} = \frac{Q_{Li}}{F} \quad (5.6)$$

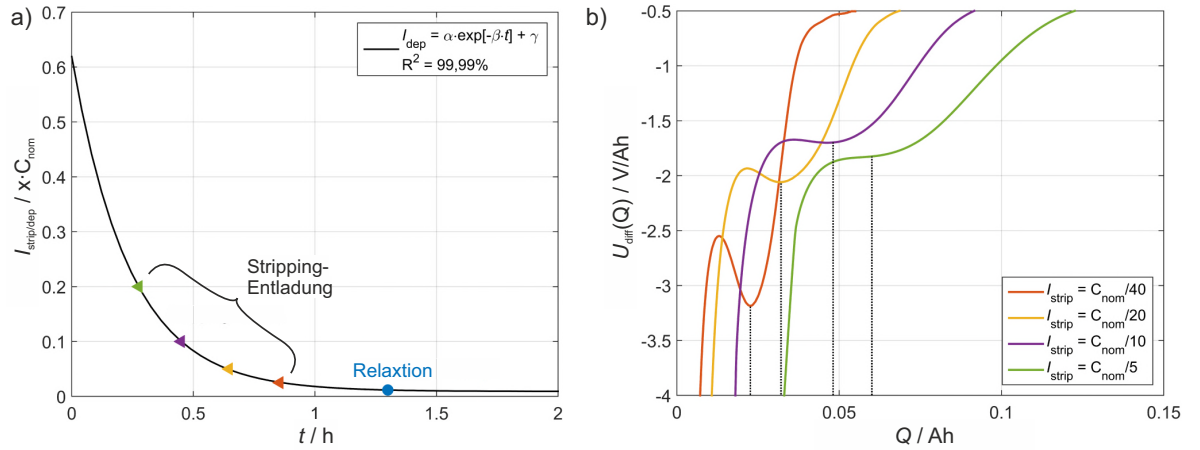


Abbildung 5.9: a) Differenzielle Spannung der Stripping-Entladung Versuche aus Abb. 5.8 bezogen auf den Ladedurchsatz, b) Extrapolation der Strippingrate aus Relaxationsexperiment.

und

$$m_{\text{Li}} = n_{\text{Li}} \cdot M_{\text{Li}} = 1,2 \text{ mg} \quad (5.7)$$

in die Masse des abgeschiedenen Lithiums m_{Li} umrechnen. m_{Li} ist im vorliegenden Beispiel kleiner als die geringste, in [76] über Stripping-Entladung nachgewiesene Lithiummenge ($\approx 3 \text{ mg}$). Dies deutet auf eine höhere Sensitivität der Relaxations- gegenüber der Stripping-Methode hin. Die über die Relaxationsmethode bestimmte Menge erscheint darüber hinaus glaubwürdiger als die über die Stripping-Entladung bestimmte. Aus Abb. 5.9 b) geht hervor, dass die über Stripping-Entladung bestimmte Lithiummenge von der Entladestromstärke der Stripping-Phase abhängt. Dies lässt sich anhand der abhängig von der Entladerate zu größeren Ladedurchsätzen verschobenen lokalen Minima der differentiellen Spannung nachvollziehen. Dieses Verhalten steht in klarem Widerspruch zum beobachteten Stromstärke-invarianten Ablösungsverhalten auf Elektrodenoberfläche (Abb. 5.5). Für dieses Verhalten erscheinen zwei Erklärungsansätze plausibel:

1. Unterscheiden sich die Aktivierungsenergien der Interkalations- ($E_{\text{a,int}}$) bzw. Abscheidungsreaktion ($E_{\text{a,plat}}$) signifikant, könnte sich das Verhältnis von Deinterkalation und Stripping in der Entladephase bei subambienten Temperaturen gegenüber der Untersuchung bei Raumtemperatur umkehren. Dies würde bei gleicher Entladerate einen deutlich größeren Anteil von Deinterkalation bedingen, wodurch der Ladedurchsatz im Stripping-Plateau von der angelegten Stromrate abhängig wäre [81]. Dieses Ungleichgewicht zwischen Stripping-Entladung und Deinterkalation würde im Fall von inhomogener Abscheidung auf der Elektrodenoberfläche noch verstärkt.
2. Unter der Annahme, dass die in Abb. 5.9 a) bestimmte Abbaurrate in Relaxation nur von chemischer Interkalation (Reaktion R3 in [81]) herrührt und darüber hinaus unabhängig

von der abgeschiedenen Lithiummenge ist, könnten die Abweichungen in Bezug auf die zurückgewonnene Lithiummenge durch die überlagerte, elektrisch neutrale chemische Interkalation bedingt sein, die zu einer Unterschätzung der stromgetriebenen Stripping-Ladung besonders bei niedrigen Entladestromstärken führt.

Erklärungsansatz (2) wird durch experimentelle Beobachtungen auf Elektrodenoberfläche relativiert, bei denen in mit Abb. 5.5 vergleichbaren Experimenten bei $T = -15^\circ\text{C}$ ebenfalls entladestromabhängige Q_{strip} -Werte festzustellen waren (hier nicht gezeigt). Da die Abscheidung in diesen Experimenten ausgehend von Ladezustand $SOC_0^{\text{NE}} = 100\%$ startete, kann ein Einfluss von chemischer Interkalation auf die Bestimmung von Q_{strip} ausgeschlossen werden. Damit erscheint Erklärungsansatz (1) für die beobachtete Abhängigkeit der zurückgewonnenen Lademenge Q_{strip} von I_{strip} bei subambienten Temperaturen am plausibelsten. Gestützt wird Ansatz (1) durch veröffentlichte Werte für die Aktivierungsenergien $E_{a,\text{int}}$ bzw. $E_{a,\text{plat}}$ (53.4 kJ/mol bzw. 65.0 kJ/mol [141]), die einen höheren Anteil der Deinterkalationsreaktion an der Gesamtflussdichte während Entladung bei niedrigen Temperaturen bedingen könnten. Dieser Untersuchung folgend muss daher davon ausgegangen werden, dass die bisher zur Quantifizierung von Metallabscheidung verwendete Stripping-Entladung [76] besonders bei subambienten Temperaturen eine hohe Fehleranfälligkeit aufgrund der überlagerten Deinterkalation besitzt. Die hier vorgeschlagene Detektion in Relaxation umgeht das Problem der überlagerten Deinterkalation und ist zusätzlich frei von stromgetriebener Polarisierung.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse aus Abs. 5.2.1 nochmals zusammengetragen:

- Die Abscheidung von metallischem Lithium auf (kommerziellen) Graphitelektroden bedingt die Entstehung eines charakteristischen Mischpotentials zwischen dem ladezustandsabhängigen Ruhepotential der Graphitelektrode und dem Potential der metallischen Phase. Letztere ist thermodynamisch instabil und baut sich in Relaxation oder Entladung durch Stripping und/oder chemische Interkalation ab.
- Der Abbau des Mischpotentials nach erfolgter Abscheidung bzw. während der anschließenden Relaxationsphase lässt sich über die charakteristischen Maxima (Halbzellebene) bzw. Minima (Vollzellebene) im differentiellen (inversen) Spannungsverlauf der Zelle detektieren.
- Aus der verstrichenen Zeit bzw. dem Ladedurchsatz bis zum lokalen Minimum/Maximum lässt sich die Menge bzw. Masse des abgeschiedenen Lithiums abschätzen. Die Abschätzung setzt voraus, dass das lokale Minimum/Maximum eindeutig aufgelöst werden kann und invariant bezüglich der applizierten Entladerate ist. Dies ist für die etablierte Stripping-Entladung bei Temperaturen $< 0^\circ\text{C}$ nicht zwangsläufig gegeben und kann zu einer Unter- bzw. Überschätzung der abgeschiedenen Lithiummenge führen. Die hier alternativ vorgeschlagene Detektion über die Spannungsrelaxation ist unempfindlich gegenüber dem Verhältnis von Stripping- und Deinterkalationsrate und darüber hinaus

sensitiver in Bezug auf die Nachweisgrenze.

5.2.2 Impedanz-Relaxation

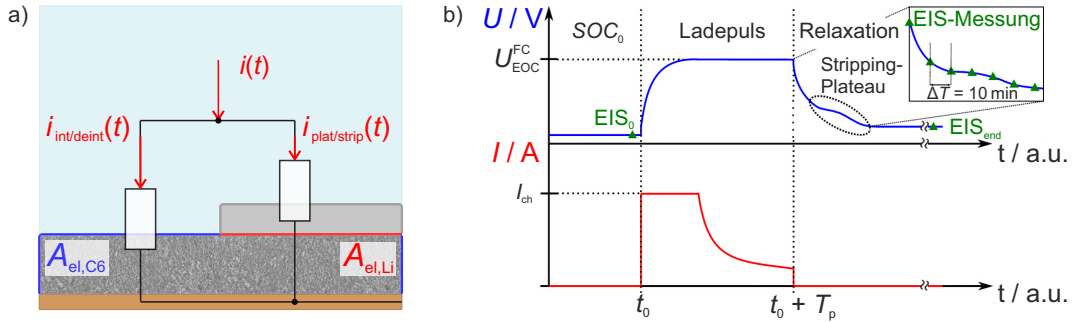


Abbildung 5.10: a) Schematische Darstellung des dynamischen Grenzflächenverhaltens einer Graphitanode im Abscheidungsfall. Der Grenzflächenwiderstand ergibt sich aus der Parallelschaltung der Ladungstransferwiderstände der Interkalations- bzw. Plating-Reaktion. Das Verhältnis beider Widerstände und damit die Aufteilung des Austauschstromes auf den Interkalations- ($i_{int/deint}(t)$) bzw. Abscheidungspfad ($i_{plat/strip}(t)$) ist von der Oberflächenbelegung Γ_{Li} (siehe Glg. (5.1)) abhängig, b) Prinzipskizze zur Untersuchung der Mischpotentialrelaxation mittels EIS: In der Relaxationsphase werden in Zeitinkrementen von $\Delta T = 10 \text{ min}$ Impedanzspektren (galvanostatische Anregung, $f \in [50 \text{ kHz}; 0,5 \text{ Hz}]$) aufgenommen. Zusätzlich werden zwei Referenzspektren vor (EIS_0) und 10 h nach Ende des Ladeimpulses (EIS_{end}) aufgezeichnet.

Vorüberlegung zur Kinetik der anodischen Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche Im vorherigen Abschnitt wurde das Spannungsverhalten der Vollzelle in Relaxation nach einem zuvor erfolgten, Lithium-Metallabscheidung induzierenden Ladeimpuls untersucht und zur Entwicklung einer zerstörungsfreien Detektionsmethode basierend auf der differentiellen Spannungsanalyse herangezogen. In den Untersuchungen auf Halbzellebene wurde dabei bereits festgestellt, dass die Dynamik der Metallabscheidung/-auflösung durch die konkurrierenden Prozesse Plating/Stripping bzw. Interkalation/Deinterkalation bestimmt ist, deren Anteile vom zeitlich veränderlichen Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche abhängen [81] (Abs. 5.2.1). Drückt man die Ratengleichungen dieser Prozesse über entsprechende Ladungstransferwiderstände aus, lässt sich die Überlagerung von Plating-Stripping- bzw. Interkalations-Deinterkalationsreaktion in Anlehnung an Abb. 5.3 vereinfacht wie in Abb. 5.10 a) darstellen. In dieser Darstellung wird der Einfluss der chemischen Interkalation auf die Polarisation der Grenzfläche vernachlässigt. Dies ist zulässig, da es sich bei der chemischen Interkalation wie bereits in Abs. 5.2 erläutert um einen ladungsneutralen Prozess handelt. Demnach bestimmt das Verhältnis der Ladungstransferwiderstände den Gesamtwiderstand der anodischen Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass ein steigender Bedeckungsgrad Γ_{Li} bei gleichzeitig gegenüber der Interkalations-Deinterkalationsreaktion größerer Austauschstromdichte $j_{0,plat}$ der Plating-Reaktion (Bestimmung des Wertes in Anhang A.3) eine Verringerung des Ladungstransferwiderstands im Plating-Pfad und damit eine Reduk-

tion des Gesamtwiderstands der Grenzfläche bedingt. Es erscheint plausibel, dass sich diese Verringerung auch im Impedanzspektrum der kommerziellen Zelle bemerkbar machen sollte, insbesondere im Frequenzbereich der anodischen Grenzflächenreaktionen (siehe Tab. 3.4). Letztere dominieren in der untersuchten Zelle die Gesamtpolarisation im Frequenzbereich der Grenzflächenprozesse in einem weiten Temperaturbereich (siehe Abs. 3.3.2.3). Damit kann eine Reduktion der Zellimpedanz in Frequenzbereich II eindeutig der anodischen Halbzelle und den oben beschriebenen Einflüssen der Metallabscheidung zugeschrieben werden.

Experimentelle Untersuchung Die experimentelle Untersuchung des Impedanzverhaltens ist entsprechend Abb. 5.10 b) umgesetzt: Nach erfolgter Abscheidung werden in der Relaxationsphase insgesamt sieben Spektren in einem Abstand von $\Delta T = 10$ min beginnend bei $t = t_0 + T_p$ aufgezeichnet. Als Referenzmessungen werden zudem jeweils ein Spektrum bei SOC_0 vor dem Ladepuls und nach 10-stündiger Relaxation nach Ende des Ladepulses aufgenommen. Um den Einfluss von Zeitvarianz in der Impedanzmessung zu minimieren, wird der Frequenzbereich der Messung auf Frequenzen $> 0,5$ Hz beschränkt und die Integrations-/Verzögerungszeit auf eine möglichst kurze Messdauer getrimmt ($t_{\text{mess}} \approx 1,7$ min).

In Abb. 5.11 ist die Abfolge der gemessenen Impedanzspektren für eine Versuchsreihe an Zelle A entsprechend den Parametern in Abb. 5.6 gezeigt. Folgende Charakteristika treten zutage:

- Die Impedanzspektren vor (rote Kurve) und 10 Stunden nach dem Ladepuls (dunkelviolette Kurve) sind unabhängig vom Ladedurchsatz nahezu kongruent. Dies spricht bezogen auf das Polarisationsverhalten der Zelle für eine hohe Reversibilität der Metallabscheidung.
- Die Impedanzspektren unmittelbar nach Pulsende offenbaren eine signifikante Schrumpfung des Polarisationsbereichs sowie eine Verringerung des ohmschen Offsets (siehe Vergrößerung des Teilversuchs mit $\Delta SOC = 40\%$). Die Schrumpfung klingt im weiteren Verlauf der Relaxationsphase reversibel ab.

Insbesondere die Schrumpfung des Polarisationsbereichs lässt sich mit der weiter oben prognostizierten Verringerung des Grenzflächenwiderstands korrelieren: Direkt nach Abschalten der Anregung ist Γ_{Li} maximal und damit der durch $i_{\text{plat/strip}}$ getragene Teil des Austauschstroms dominant. Dieser klingt im Laufe der Relaxation ab, wodurch der anodische Ladungstransferprozess P_{CT}^{NE} wieder seine ursprüngliche Charakteristik erhält.

Um diese These weiter zu stützen und die reversible Schrumpfung des Spektrums zu quantifizieren, können die relativen Werte für R_0 ($R_{0,\text{rel}}$) und dem Impedanzbetrag bei $f = 5$ Hz ($|Z|_{5\text{ Hz,rel}}$) bezogen auf die jeweiligen Werte 10 Stunden nach Pulseende über der zeitlichen Abfolge der Experimente ausgewertet werden (Abb. 5.12 a) und b)). Letzterer Wert bietet sich als Indikator für die Veränderung des anodischen Ladungstransferprozesses durch die Abscheidungsreaktion an, da die gewählte Frequenz quasi mit der auf Elektrodenoberfläche bestimmten und in Tabelle 3.4 dokumentierten charakteristischen Frequenz von P_{CT}^{NE} übereinstimmt. In

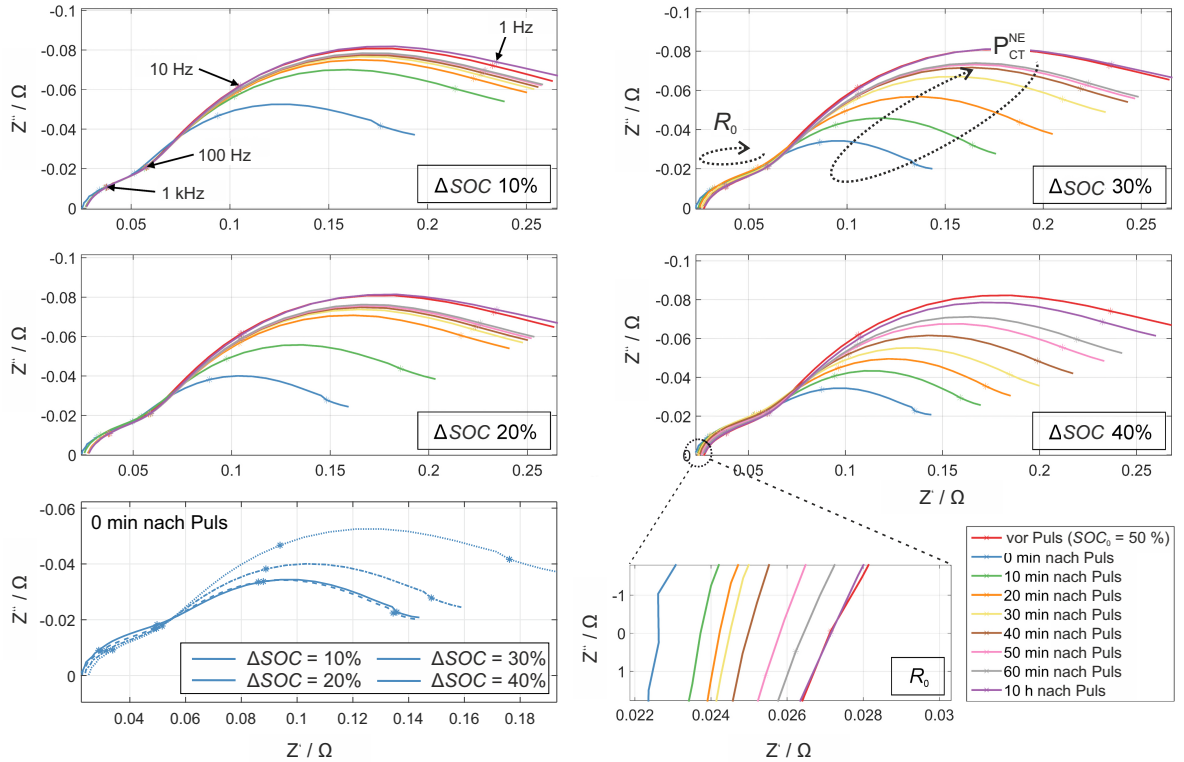


Abbildung 5.11: Gemessene Impedanzcharakteristik für CCCV-Pulsexperiment mit Parametern aus Abb. 5.6 und dem Messplan entsprechend Abb. 5.10: Die zeitliche Abfolge der Impedanzspektren zeigt eine reversible Schrumpfung des Spektrums an, speziell eine Verringerung der Polarisation des anodischen Ladungstransferprozesses P_{CT}^{NE} sowie des ohmschen Offsets der Impedanz R_0 (siehe Vergrößerung). In der links-unteren Teilabbildung sind die zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ aufgenommenen Spektren für die unterschiedlichen Ladedurchsätze miteinander verglichen.

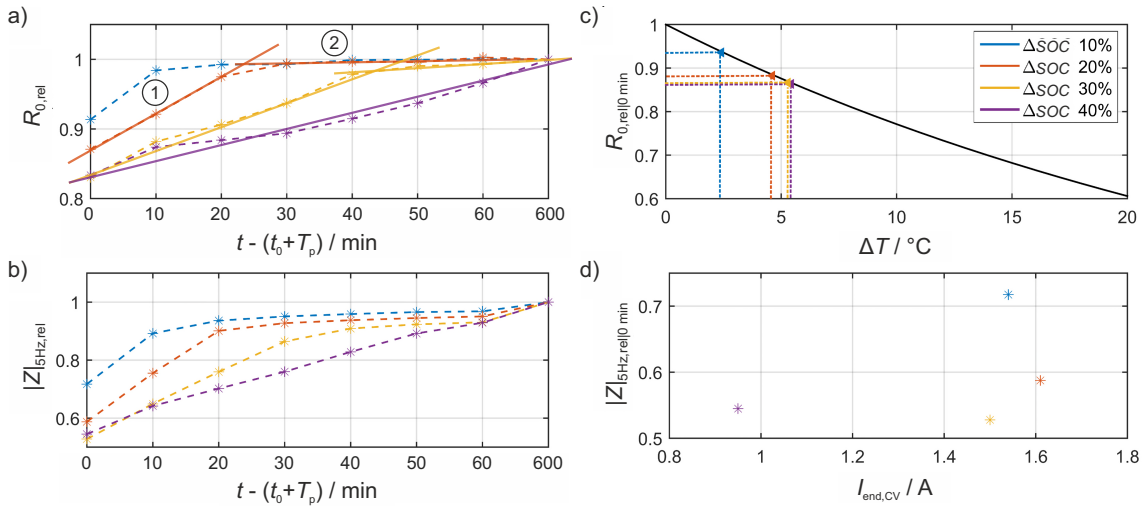


Abbildung 5.12: a) Zeitliche Progression von R_0 in Relaxation bezogen auf den aus EIS_{end} ermittelten Wert, b) Zeitliche Progression des Impedanzbetrags bei $f = 5 \text{ Hz}$ in Relaxation bezogen auf den aus EIS_{end} ermittelten Wert, c) Relativer Rückgang von R_0 zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ bezogen auf relative Temperaturerhöhung ΔT zu diesem Zeitpunkt, d) Relativer Rückgang von $|Z|_{5 \text{ Hz}}$ zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ bezogen auf die gemessene Stromstärke am Ende der CV-Phase.

Abbn. 5.12 a) und b) lassen sich folgende Beobachtungen machen:

1. Sowohl $R_{0,rel}$ als auch $|Z|_{5 \text{ Hz},rel}$ besitzen ihr Minimum bei $t = t_0 + T_p$. Die Werte letzterer korrelieren negativ mit dem Ladedurchsatz im Ladepuls.
2. Die zeitlichen Verläufe beider Indikatoren lassen sich grob in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung einteilen (① und ②). Dies deutet darauf hin, dass das Relaxationsverhalten der Zellimpedanz durch zwei unterschiedliche Prozesse bedingt ist.

In Bezug auf Beobachtung (2) lässt sich eine Korrelation zwischen dem Zeitpunkt des Übergangs von Prozess ① in Prozess ② und dem Abbau des Mischpotentials in Abb. 5.6 b) herstellen, denn ersterer entspricht nahezu dem Zeitpunkt des vollständigen Abbaus des Mischpotentials bzw. dem Zeitpunkt in Abb. 5.6 b), an dem die Dämpfung von $U_{\text{diff}}(t)$ durch den Sattelpunkt vollständig abgeklungen ist (siehe Tabelle 5.1).

Parameter	$\Delta SOC / \%$			
	10	20	30	40
$T_{1 \rightarrow 2, \text{DC}} / \text{min}$	-	25	42	> 60
$T_{1 \rightarrow 2, \text{EIS}} / \text{min}$	-	24	44	> 60

Tabelle 5.1: Vergleich der Zeitdauern bis zum vollständigen Abbau des Mischpotentials in differentiellen Spannungsprofilen (Abb. 5.6 b)) und dem Übergang von Relaxationsprozess ① in ② in der Impedanzrelaxation (Abb. 5.12).

Aus diesen Beobachtungen lässt sich mutmaßen, dass Prozess ① dem Abbauvorgang des me-

tallisch abgeschiedenen Lithiums zugeordnet ist, wohingegen Prozess ② die Zellrelaxation für Graphitphasen größer oder gleich Stage I/II entspricht. Dass diese Zuordnung für alle in Abb. 5.6 getesteten Ladedurchsätze Gültigkeit besitzt, unterstreicht die aufgestellte Hypothese. Der reversible Rückgang der Polarisationsimpedanz stellt somit einen zur Spannungsrelaxation komplementären, indirekten Indikator für im vorherigen Ladepuls aufgetretene Lithium-Metallabscheidung dar.

Abschließend stellt sich die Frage nach der physikalischen Ursache für den beobachteten reversiblen Rückgang von R_0 . Unter Vernachlässigung des induktiven Einflusses des Zellwickels ist R_0 maßgeblich durch den ionischen Widerstand im Elektrolyten bestimmt. Dieser ist über die Arrhenius-Gleichung (Glg. (2.22)) invers-exponentiell von der Temperatur abhängig. Demnach könnte zumindest ein Teil des Rückgangs durch die während des Ladepulses in die Zelle eingebrachte joulesche und reversible Wärme bedingt sein (siehe Diskussion der Fehlereinflüsse in folgendem Abschnitt). Andererseits erscheint ein Rückgang aufgrund der Verstopfung der Elektrodenporen durch die im Ladepuls abgeschiedene Lithiummenge plausibel. Bei Auftreten von Porenverstopfung entfallen die Anteile der ionischen Migration durch die Poren, sodass deren Beitrag zur Polarisation bei der Durchtrittsfrequenz im Impedanzspektrum entfällt. Als dritte mögliche Ursache kommt die reversible Vergrößerung der effektiven Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche durch das abgeschiedene Lithium in Betracht, die nach Glg. (3.1) ebenfalls eine Verringerung von R_0 bedingen würde.

Diskussion möglicher Störeinflüsse Um eine Beeinflussung des beobachteten charakteristischen Rückgangs der Polarisation durch äußere Einflüsse oder die Messung auszuschließen, sollen im Folgenden die wichtigsten Störeinflüsse benannt und diskutiert werden. In Abs. 5.2.2 wurde bereits erwähnt, dass die Zeitvarianz der Zelle während der Impedanzmessung in Relaxation potentiell zu einer Schmälerung der Aussagekraft der gemessenen Charakteristika führt. Diese rührt im Wesentlichen von zwei verschiedenen Faktoren her:

1. *Überlagerte Zellrelaxation:* In [278, 279] wurde der Einfluss von Zellrelaxation auf die gemessene Impedanzcharakteristik von typischen kommerziellen Batteriezellen untersucht. In beiden Studien wurde eine reversible Schrumpfung der Zellimpedanz ähnlich der in diesem Abschnitt gemessenen beobachtet. Während Barai et al. [278] die reversible Schrumpfung mit dem Abbau von Konzentrationsunterschieden im Elektrolyten und Festkörper der Aktivmaterialien begründet, unterscheidet die modellgestützte Analyse von Kindermann et al. [279] zwischen intrapartikulärer Relaxation ($\hat{=}$ Festkörperdiffusion) und extrapartikulärer Relaxation in der z-Ebene der porösen Elektrode. Die Messungen in beiden Studien weisen eine logarithmische Progression der relativen Impedanz in Relaxation aus, was sich von den zwei klar trennbaren Relaxationsprozessen mit linearer Progression in dieser Arbeit abgrenzen lässt. Um den Einfluss von Zellrelaxation auf die hier gemessenen Impedanzverläufe näher zu beleuchten, ist in Abb. 5.12 der relative Rückgang von $|Z|_{5\text{ Hz}}$ zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ mit der Stromstärke am

Ende der CV-Phase $I_{\text{end,CV}}$ abhängig vom Ladedurchsatz des Ladeimpulses aufgetragen. $I_{\text{end,CV}}$ dient dabei als Maß für die Polarisation der Zelle am Ende des Ladeimpulses. Wäre der Rückgang von $|Z|_{5\text{ Hz}}$ ausschließlich von der Polarisation der Zelle am Ende der CV-Phase abhängig, sollte eine Korrelation von $|Z|_{5\text{ Hz,rel}}|_{0\text{ min}}$ und $I_{\text{end,CV}}$ bestehen. Da der relative Rückgang von $|Z|_{5\text{ Hz}}$ für $\Delta\text{SOC} = 40\%$ jedoch mit am stärksten ausgeprägt ist, obwohl $I_{\text{end,CV}}(\Delta\text{SOC} = 40\%)$ am kleinsten von allen Teilversuchen ist, kann kein direkter Zusammenhang zwischen Restpolarisation und Impedanzrückgang hergestellt werden. Es erscheint daher plausibel, dass der Rückgang von $|Z|_{5\text{ Hz}}$ vielmehr der in Abs. 5.2.2 postulierten Verringerung des anodischen Grenzflächenwiderstands durch die metallische Lithiumphase auf der Elektrodenoberfläche geschuldet ist.

2. *Temperaturerhöhung durch reversible/irreversible Wärme:* Ein weiterer nicht zu unterschätzender Einflussfaktor stellt die Temperaturerhöhung in Folge des Ladeumsatzes während der Ladephase dar. Da viele der elektrochemischen Prozesse in der Zelle der Arrhenius-Gleichung (Glg. (2.22)) gehorchen, könnte die Impedanzverringerng im Anschluss an die Ladephase mitunter durch die Temperaturerhöhung in der Zelle hervorgerufen sein. Um dies zu evaluieren, kann der gemessene, relative Rückgang von R_0 zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ mit dem Erwartungswert basierend auf der Arrhenius-Gleichung bzw. der Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten verglichen werden: Das Verhältnis zweier gemessener Werte R_0 bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich mithilfe der Arrhenius-Gleichung wie folgt ausdrücken:

$$\frac{R_{0,T1}}{R_{0,T2}} = \exp\left(-\frac{E_a(T_1 - T_2)}{k_B T_1 T_2}\right). \quad (5.8)$$

Damit lässt sich bei Kenntnis von E_a (für 1 M LiPF₆ in 1:1 EC:DMC in Anhang A.3 bestimmt) der relative Rückgang von R_0 für beliebige Temperaturdekremente $\Delta T = T_1 - T_2$ bestimmen. In Abb. 5.12 c) wurde dieser für die gemessene Erhöhung der Oberflächentemperatur (Abb. 5.6 a)) zum Zeitpunkt $t = t_0 + T_p$ simuliert. Die vorausgesagten Werte für R_0 sind dabei in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (Abb. 5.12 a)). Daher scheint der Rückgang von R_0 zu Beginn der Relaxation nicht unerheblich von der Temperaturerhöhung in der Zelle zu diesem Zeitpunkt abzuhängen. Jedoch klingt die Oberflächentemperatur in Relaxation mit einer viel kleineren Zeitkonstante ab als die Werte von R_0 bzw. das Mischpotential in der Spannungskennlinie. Beispielsweise relaxiert R_0 für $\Delta\text{SOC} = 40\%$ für $t - (t_0 + T_p) = 60\text{ min}$ nur bis ca. 95 % des Ausgangswertes zurück, wohingegen die Relaxation der gemessenen Oberflächentemperatur bereits nach ca. 30 Minuten abgeschlossen ist. Bei Umgebungstemperaturen $< 0^\circ\text{C}$ kann auch die Temperaturdifferenz zwischen Zellinnerem und -oberfläche die zeitliche Abweichung nicht erklären. Damit ist die Progression von $R_{0,\text{rel}}$ und $|Z|_{5\text{ Hz,rel}}$ in der Relaxationsphase nicht maßgeblich bzw. nicht ausschließlich durch die Relaxation der Zelltemperatur bedingt.

5.2.3 Kritische Diskussion

In den letzten beiden Abschnitten wurden zwei komplementäre indirekte Detektionsmethoden für Lithium-Metallabscheidung vorgestellt und sowohl auf Elektroden- als auch Zellebene evaluiert. Die Detektion des abklingenden Mischpotentials in Relaxation über die vorgestellte differentielle Spannungsanalyse gestattet eine einfache, zerstörungsfreie und kosteneffiziente Detektion von Metallabscheidung während des Zellbetriebs. Dies setzt jedoch die Unterbrechung des Ladevorgangs bei frei wählbaren Ladezuständen voraus, was in der Anwendung gegebenenfalls nicht gewünscht ist. Die Sensitivität des Verfahrens hängt entscheidend von den Betriebs- und Umgebungsparametern ab. Für die untersuchte Hochleistungszelle (Zelle A) musste die Umgebungstemperatur beispielsweise signifikant gegenüber Raumtemperatur reduziert werden, um die einschlägigen Effekte auf Vollzellebene beobachten zu können. Dies ist mitunter jedoch durch die Zellauslegung bedingt, die bei Raumtemperatur zu einer raschen Reoxidation/Reinterkalation des metallisch abgeschiedenen Lithiums führt. Bei Anwendung der Methode auf Hochenergiezellen nimmt der Abbau des Mischpotentials insgesamt deutlich mehr Zeit in Anspruch, was der Detektion über die differentielle Spannungsanalyse entgegenkommt (Ergänzungsteil in [277], hier nicht näher beleuchtet). Demnach ist die vorgestellte Methode besonders für die Detektion von Metallabscheidung in Hochenergieanwendungen, z.B. in Batteriepacks von Elektrofahrzeugen interessant. Die Sensitivität der Methode hängt neben der Temperatur vom Ladedurchsatz während der Ladephase ab (siehe Abb. 5.7). Es zeigt sich, dass das Mischpotential besonders bei Ladedurchsätzen jenseits 20 % bezogen auf die Nennkapazität der Zelle eine zuverlässige Detektion gestattet. Daher eignet sich die Methode besonders für die Detektion von Metallabscheidung bei Gleichstromladen der Zellen, in dem ein Mindestladungsumsatz von 20 % oder mehr angestrebt wird. Gegenüber bisher veröffentlichten Ansätzen [76] ist der Abbau des Mischpotentials in Relaxation nicht von überlagerter Deinterkalation beeinflusst, wodurch die hier vorgestellte Detektionsmethode potentiell eine präzisere Vorhersage über die abgeschiedene Lithiummenge zulässt. Zudem lassen mit dem neuen Verfahren noch kleinere Mengen metallischen Lithiums als bisher [76] detektieren. Auch dies ist ein Hinweis auf die Überlegenheit des vorgestellten Relaxationsverfahrens gegenüber der bekannten Stripping-Entladung.

Die Detektion im Leerlaufbetrieb der Zelle gestattet darüber hinaus die komplementäre, parallele Detektion der metallischen Phase über die veränderte Polarisationscharakteristik der anodischen Halbzelle. Die monofrequente Impedanzmessung, die in dieser Arbeit für die Detektion der gestörten Polarisationscharakteristik herangezogen wurde, kann in der Anwendung durch geeignete Anregungsformen im Zeitbereich und anschließender Transformation in den Frequenzbereich (z.B. pseudo-binäre Rauschsignale [148] (S.56)) ersetzt werden, um die Messdauer bei gleichem Informationsgehalt zu reduzieren. Bei Kenntnis der charakteristischen Frequenz des anodischen Ladungstransferprozesses kann der Frequenzbereich der Messung zudem weiter eingeschränkt werden, um den Einfluss von Zeitvarianz während der Laufzeit der Messung zu minimieren.

5.3 Direkte Detektion von Lithium-Metallabscheidung

Die im vorangegangenen Abschnitt eingeführten indirekten Detektionsmethoden setzen die Abscheidung einer Mindestmenge metallischen Lithiums auf der Anodenoberfläche im vorangehenden Ladeschritt voraus (ca. 1,5 mg bei Verwendung der Relaxationsmethode, siehe Abs. 5.2.1). Zur Detektion bzw. Prädiktion von Metallabscheidung bereits während des Ladevorgangs und bei noch geringeren Ladedurchsätzen, z.B. bei Rekuperation von Bremsenergie in Batteriepacks von Elektrofahrzeugen, sind die in Abs. 5.2 vorgestellten, indirekten Methoden nur eingeschränkt einsetzbar. Bei Beschränkung auf die in Batteriemanagementsystemen zugänglichen Messgrößen stellen elektrochemische Modelle (siehe Abs. 5.1) die derzeit einzige prädiktive Methode zur Vermeidung von Metallabscheidung dar. Physikochemische Modelle beruhend auf der Poröse-Elektroden-Theorie bedingen jedoch einen immensen Rechenaufwand und scheiden unter Berücksichtigung der beschränkten Rechenressourcen des BMS für die Online-Anwendung aus. Einfache Ersatzschaltbildmodelle kommen für die Prädiktion ebenfalls nicht in Betracht, da sie das elektrochemische Verhalten im Überladefall nur unzureichend abbilden (vgl. Diskussion zu Modellklassen, Abs. 2.4.1). Für die echtzeitfähige Vorhersage von Metallabscheidung in Batteriemanagementsystemen ist daher eine modellbasierte Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge in der Zelle wünschenswert, die sich einerseits auf die physikalischen Grundlagen der Porösen-Elektroden-Theorie stützt, andererseits jedoch auf den Prinzipien klassischer Schaltungstheorie (Ladungs- und Spannungserhaltung) beruht. Im folgenden Abschnitt wird eine solche Beschreibung basierend auf Halbzellpotentialen in Form eines *Diskreten Elektrochemischen Modells* (DEM) erarbeitet und validiert. Das DEM ist an die im Kleinsignalbereich identifizierten Ersatzschaltbildmodelle der Halbzellen angelehnt (Abs. 3.3.4), modifiziert diese jedoch für den Einsatz im Großsignalbereich (endliche Anzahl von Interkalationspfaden, ladungsgesteuerte Spannungsquellen zur Beschreibung der Ruhepotentiale Φ_0^*). Mit der Entwicklung des DEM ist die Erwartungshaltung verbunden, das dynamische Polarisationsverhalten der Halbzellen (im Überladungsfall) sowohl auf Elektroden- als auch Zellebene mit vertretbarem Rechenaufwand beschreiben und reproduzieren zu können. Dies setzt eine geeignete Parametrierung auf Elektrodenenebene sowie eine valide Skalierungsvorschrift zur Übertragung der Modellparameter auf die Zellebene voraus. Der Fokus der folgenden Abschnitte soll auf der methodischen Beschreibung der dafür erforderlichen Entwicklungsschritte liegen. Daher wird das DEM nachfolgend exemplarisch für einen Zelltyp (Zelle A) entwickelt und für ausgewählte Betriebszustände ausgelegt. Dennoch soll das DEM dem Anspruch genügen, sich auf beliebige Zellchemien bzw. -designs übertragen zu lassen. Alle im Folgenden gezeigten Simulationsergebnisse beruhen auf isothermer Betrachtung des Zellvolumens bei $T = 25^\circ\text{C}$.

5.3.1 Diskretes elektrochemisches Modell

Die in den folgenden Abschnitten diskutierte DEM-Modellstruktur ist in Abb. 5.13 dargestellt und entspricht in weiten Zügen der seriellen Verschaltung der in Abs. 3.3.4 identifizierten Impedanzmodelle der Halbzellen von Zelltyp A. In Abs. 3.3.4 wurde aufgezeigt, dass die Polarisationsverluste durch Migration von Li-Spezies im Porenvolumen der dort untersuchten Graphitelektrode nicht vernachlässigbar sind. Die dadurch bedingte, verteilte Interkalation von Li-Spezies in die Aktivmaterialschichten wird für die Simulation im Zeitbereich durch ein diskretes, eindimensionales Leitermodell bestehend aus N_{el} Segmenten in z-Richtung der Elektrode abgebildet. Die Eigenschaften der Elektroden- und Partikelstruktur (Porositäten, Tortuositäten, Partikelgrößen) wird in allen Segmenten als homogen angenommen. Im Gegensatz zur Identifikation der Verlustprozesse im Frequenzbereich wird für die Simulation des Zeitbereichsverhaltens der Halbzellen auf die Implementierung der Doppelschichtkapazitäten der Grenzflächenprozesse (Ladungstransfer, Kontaktwiderstand Aktivmaterial-Ableiter; für anodische Halbzelle zusätzlich Migration durch SEI) verzichtet. Diese liegen typischerweise in der Größenordnung weniger μF und sind im Falle eines signifikanten Ladedurchsatzes rasch gesättigt. Eine wesentliche Vereinfachung gegenüber Modellstrukturen angelehnt an die Poröse-Elektroden-Theorie betrifft die Elektrolytphase. Diese wird unter Annahme einer rein durch Migration bedingten Überspannung modelliert. Damit entfallen Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannungen durch räumliche Separation von Kationen und Anionen im Elektrolyt bzw. Verarmung des Separator-/Porenvolumens an Li-Spezies und die damit einhergehende Reduktion der Austauschstromdichte (Glg. (2.21))¹. In speziellen Betriebsfällen (insbesondere hohe Ladeströme) kann die Vernachlässigung dieser Überspannungen zu einer Unterschätzung der Polarisation führen. Dies wird für die spätere Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt. Dahingegen werden die in Abs. 3.3.4 identifizierten Beiträge durch Diffusion von Li-Spezies im Festkörper für beide Halbzellen berücksichtigt und durch diskrete Leitermodelle der Ordnung N_{part} approximiert (siehe Teilmodell in schwarz-gestrichelter Box). Diese Approximation ist für eine ausreichende Anzahl von Segmenten allgemeingültig, wie in [129] (S. 86 ff.) aufgezeigt wurde. Für die anodische Halbzelle entsteht dadurch eine *Leitermodell-im-Leitermodell*-Struktur, wobei das äußere Leitermodell wie oben beschrieben die Verteilung der Li-Spezies in den m Elektrodenporen ($m \in \{1; \dots; N_{el}\}$) und das innere die Verteilung innerhalb eines repräsentativen Aktivmaterialpartikels mit n Segmenten ($n \in \{1; \dots; N_{part}\}$) beschreibt. Damit entspricht das anodische Teilmodell in seinen Grundzügen der pseudo-zweidimensionalen Beschreibung des Massen- bzw. Ladungstransports in Poröse-Elektroden-Modellen [118, 275].

¹Eine ausführliche mathematische Beschreibung der Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannungen im Elektrolyten findet sich in [32], S.33 ff.

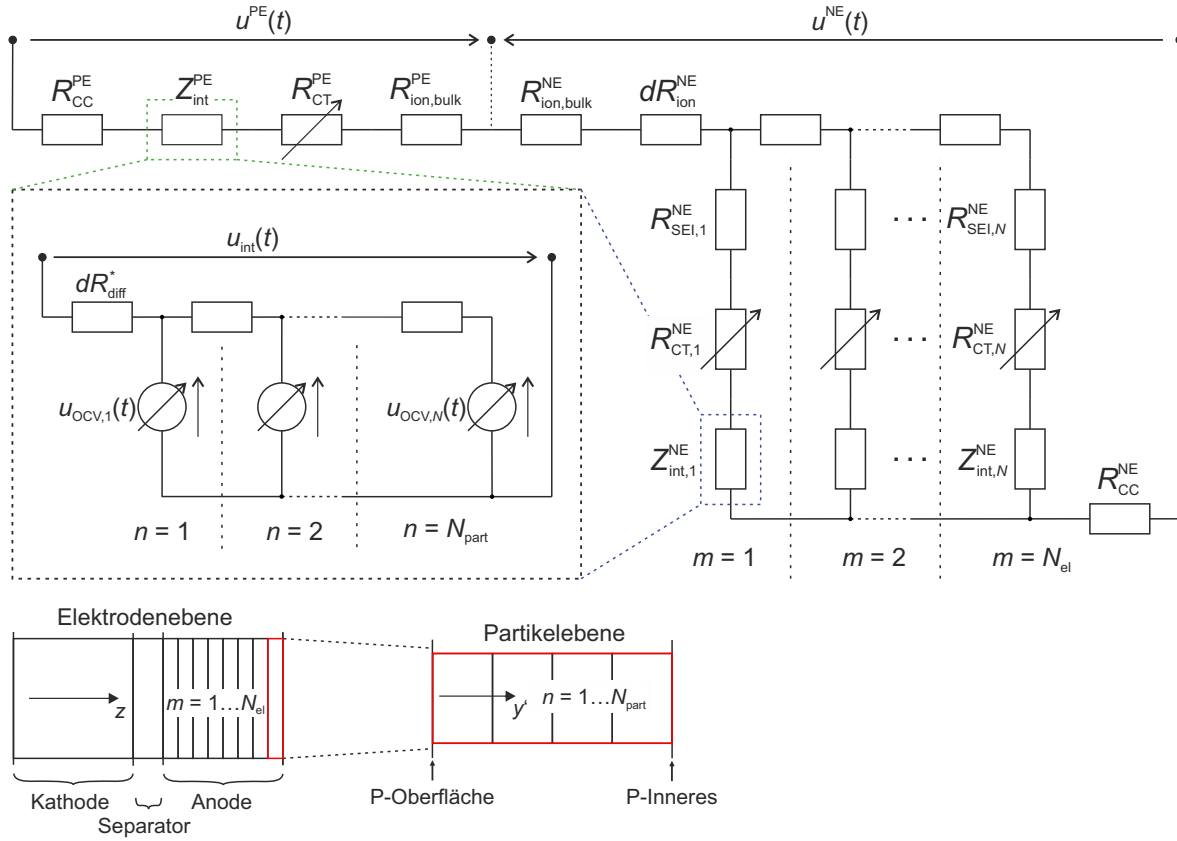


Abbildung 5.13: DEM-Modellstruktur zur Vorhersage der dynamischen Halbzellpotentiale während Ladung bzw. Entladung des Zelltyps A: Die Verteilung der interkalierenden Li-Spezies in das Porenvolumen der anodischen Halbzelle wird durch ein eindimensionales Leitermodell mit N_{el} Segmenten in z -Richtung (Flussrichtung der Lithium-Ionen im Elektrolyten entlang der Flächennormalen) aufgelöst. Die Verteilung der Li-Spezies innerhalb eines repräsentativen Aktivmaterialpartikels in der m -ten Elektroden-schicht ($m \in \{1; \dots; N_{el}\}$) ist sowohl für Kathode als auch Anode durch ein diskretes, eindimensionales Leitermodell mit N_{part} Segmenten abgebildet. Die Einlagerung der Li-Spezies erfolgt ausgehend von der Partikeloberfläche in Richtung Partikelinneres (y' -Koordinate). Die Segmente des Aktivmaterialpartikels sind mit $n \in \{1; \dots; N_{part}\}$ indiziert und werden als quaderförmige Volumina approximiert. Die Überspannungen der Interkalationsreaktionen beider Halbzellen sind über nichtlineare Widerstände R_{CT}^* (Charakteristik entsprechend einer symmetrischen Butler-Volmer-Gleichung) abgebildet. Die ohmschen Verluste durch Migration von Li-Spezies durch die SEI sind durch konstante Widerstände $R_{SEI,n}^{NE}$ in den Interkalationspfaden der anodischen Halbzelle berücksichtigt.

5.3.1.1 Modellparametrierung

Für sowohl die kathodische als auch die anodische Leerlaufspannungscharakteristik u_{OCV}^* kommen parametrische Darstellungen der in Abs. 3.3.1 gemessenen Ruhepotentiale zum Einsatz. Diese beruhen auf der phänomenologischen Beschreibung von Φ_0^* durch die Summe einer bestimmten Anzahl von Tangens-Hyperbolicus- (z.B. für Graphit) bzw. Exponentialfunktionen (z.B. für LiFePO_4) [262]. Die in 3.3.1 beobachtete elektrische Hysterese der Halbzellen wird dabei durch arithmetische Mittelwertbildung der Lade- bzw. Entladekennlinie aufgelöst. Für die Leerlaufspannungscharakteristik der Anode (in Zelltyp A bestehend aus Graphit) ergibt sich für die Simulation des Überladungsfalls (Abs. 5.3.2) die Besonderheit, dass die differentielle Kapazität $\Delta C_{\text{int}}(m,n)$ des jeweiligen Elektroden- bzw. Partikelsegments für Ladezustände $\text{SOC}_{\text{C6}}(m,n) < 0$ bzw. $\text{SOC}_{\text{C6}}(m,n) > 1$ gegen null konvergieren muss. Der Ladezustand des n -ten Partikelsegments im m -ten Elektrodensegment berechnet sich zu:

$$\text{SOC}_{\text{C6}}(m,n) = \frac{C_{\text{C6}}}{N_{\text{el}} \cdot N_{\text{part}}} . \quad (5.9)$$

Nach Glg. (2.47) kann ΔC_{int} aus der inversen Steigung der Ruhepotentialkennlinie bestimmt werden. Daher kann die Bedingung $\Delta C_{\text{int}}(m,n) \rightarrow 0$ durch Extrapolation des Ruhepotentials nach $\pm\infty$ berücksichtigt werden. Allerdings können sich daraus numerische Instabilitäten in der Simulation ergeben, falls z.B. u_{OCV} für $\text{SOC}_{\text{C6}}(m,n) > 1$ zu rasch auf einen Wert deutlich unter null abfällt. Deshalb wurde u_{OCV} für $\text{SOC}_{\text{C6}}(m,n) > 1$ durch eine Tangens-Hyperbolicus-Funktion extrapoliert, die gegen $u_{\text{OCV}} = -100 \text{ mV}$ geg. Li/Li^+ konvergiert (Abb. 5.14). Dieses Potential liegt deutlich unterhalb des GgPs von Li/Li^+ , was dazu führt, dass im Überladungsfall der gesamte Ionenfluss in die Abscheidungsreaktion eingeht (Abs. 5.3.2). Die so erhaltende parametrische Darstellung von u_{OCV} ist in Abb. 5.14 a) dargestellt.

Für die Interkalationsreaktion zwischen Elektrolyt und Elektrodenfestkörper beider Halbzellen wird eine symmetrische Butler-Volmer-Charakteristik angenommen. Das Überpotential an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen kann daher über

$$u_{\text{CT}}^*(m) = \frac{1}{K} \cdot \text{arcsinh} \left(\frac{i(m)}{i_{0,\text{int}}^*(m)} \right) \quad (5.10)$$

ausgedrückt werden, wobei

$$K = \frac{F}{2R_{\text{g}}T} \quad (5.11)$$

den konstanten Term der Butler-Volmer-Gleichung (bei isotroper Betrachtung), $i(m)$ die lokale Stromstärke und $i_{0,\text{int}}^*(m)$ den lokalen Austauschstrom der Interkalationsreaktion im m -ten Elektrodensegment bezeichnen. Bei Kenntnis der aktiven Oberfläche $A_{\text{spez}}^*(m)$ und des Volu-

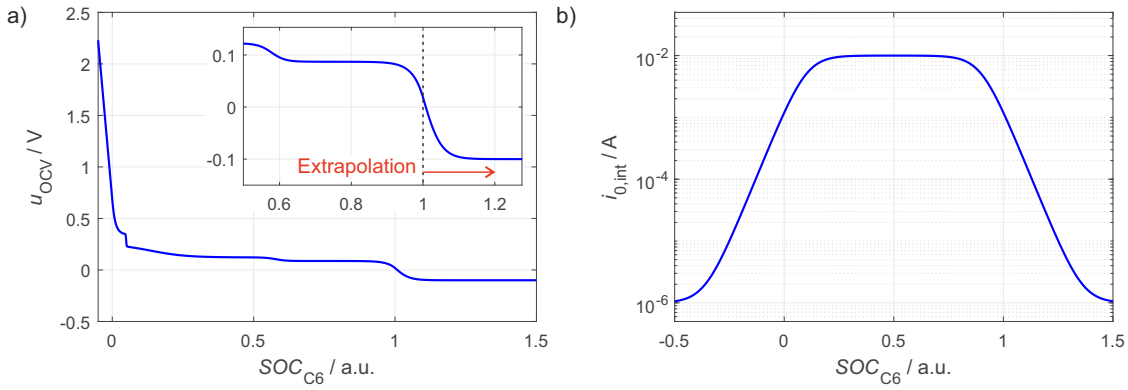


Abbildung 5.14: a) Parametrische Darstellung der Ruhepotentialcharakteristik des Graphit-Aktivmaterials in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands, b) Generische Funktion des Graphit-Austauschstroms in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands an der Partikeloberfläche ($n = 1$).

mens $V^*(m)$ eines Elektrodensegments lässt sich $i_{0,int}^*(m)$ aus den in Abs. 3.3.4 ermittelten, flächenspezifischen Ladungstransferwiderständen R_{CT}^* zu

$$i_{0,int}^*(m) = \frac{2}{K} \cdot \frac{A_{spez}^*(m) \cdot V^*(m)}{R_{CT}^*} \quad (5.12)$$

bestimmen. $V^*(m)$ lässt sich dabei aus dem Gesamtvolumen der Elektrode V^* und der Anzahl der Elektrodensegmente N_{el} , $A_{spez}^*(m)$ hingegen aus Mikrostrukturekonstruktionen bestimmen.

Bezüglich letzteren Parameters wird hier auf die in [3] (S. 143) ermittelten Werte der Graphitelektrode einer Sony Hochleistungszelle zurückgegriffen ($A_{spez}^{NE} = 0,4 \mu m^{-1}$, $A_{spez}^{PE} = 6,3 \mu m^{-1}$). Für $i_{0,int}^*$ wird außerdem die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration der Li-Spezies in Elektrolyt und Festkörper (Glg. (2.21)) berücksichtigt. Diese führt zu einem Verschwinden der Austauschstromdichte für sehr niedrige und sehr hohe Li-Konzentrationen im Festkörper. In [141] wurde dieser Umstand durch Anpassung der durch EIS ermittelten, ladezustandsabhängigen Austauschstromdichten an eine Funktion der Gestalt

$$i_{0,int}^* \propto \sqrt{\beta \cdot (\beta_{max} - \beta)} \quad (5.13)$$

berücksichtigt. Obwohl es physikalisch plausibel erscheint, dass die Austauschstromdichten für $SOC^*(m,n) \rightarrow 1$ verschwinden, ergibt sich für die spätere Betrachtung des Überladungsfalls (Abs. 5.3.2) das Problem, dass nahezu vollständig lithiierte Elektrodensegmente keinerlei Austauschstrom mehr tragen. Dies beeinträchtigt die numerische Stabilität in der Simulation. Daher wird die intrinsische Forderung nach Verschwinden der Austauschstromdichte für

$SOC^*(m,n) \rightarrow 1$ hier über eine generische Ausgleichsfunktion

$$i_0^* = \begin{cases} \gamma_{\text{amp}} \cdot \tanh(10 \cdot (SOC^*(m,1) - 0,1)) + \gamma_{\text{off}} & , SOC^*(m,1) \leq 0,5 \\ -\gamma_{\text{amp}} \cdot \tanh(10 \cdot (SOC^*(m,1) - 0,9)) + \gamma_{\text{off}} & , SOC^*(m,1) > 0,5 \end{cases} \quad (5.14)$$

mit Amplitude

$$\gamma_{\text{amp}} = \frac{i_{0,\text{int}|\text{max}}^* - i_{0,\text{int}|\text{min}}^*}{2} \quad (5.15)$$

und Offset

$$\gamma_{\text{off}} = \frac{i_{0,\text{int}|\text{max}}^* + i_{0,\text{int}|\text{min}}^*}{2} \quad (5.16)$$

beschrieben. In dieser bezeichnet $i_{0,\text{int}|\text{max}}^*$ den maximal verfügbaren Austauschstrom (bei mittlerem Ladezustand) und $i_{0,\text{int}|\text{min}}^*$ den asymptotischen Wert für Ladezustände außerhalb des gültigen Ladezustandsbereichs. Darüber hinaus ist i_0^* ausschließlich vom Lithiierungsgrad des oberflächennahen Partikelsegments $SOC^*(m,1)$ abhängig. Dies ist für die spätere Betrachtung der Festkörperdiffusion wichtig, da durch obige Randbedingung der Anstieg der Überspannung an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche durch unzureichenden Abtransport der Li-Spezies von der Partikeloberfläche berücksichtigt wird. In Abb. 5.14 b) ist die Ausgleichsfunktion (Glg. (5.14)) am Beispiel der Graphithalbzelle für gedachte Werte $i_{0,\text{int}|\text{max}}^{\text{NE}} = 10^{-2}$ A und $i_{0,\text{int}|\text{min}}^{\text{NE}} = 10^{-6}$ A gezeigt. Die Funktion ist prinzipiell für beliebige Werte $i_{0,\text{int}|\text{max}}^*$ bzw. $i_{0,\text{int}|\text{min}}^*$ gültig und daher einfach an gemessene Datensätze anzupassen.

Der Spannungsabfall über der SEI jedes Elektrodensegments der Anode geht unter Berücksichtigung der Aktivfläche (s.o.) und den in Abs. 3.3.4 bestimmten flächenspezifischen Werten R_{SEI} aus

$$u_{\text{SEI}}(m) = i(m) \cdot \frac{R_{\text{SEI}}}{A_{\text{spez}}^{\text{NE}}(m) \cdot V^{\text{NE}}(m)} \quad (5.17)$$

hervor.

Die Diffusion der Li-Spezies im Elektrodenfestkörper nach erfolgtem Ladungsübertritt an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche wird wie im vorangegangenen Abschnitt bereits eingeführt durch eine eindimensionale Leitermodellstruktur approximiert. Dabei wird von einer planaren Diffusionscharakteristik entsprechend Glgn. (2.58) bzw. (2.60) ausgegangen. Die Festkörperdiffusion in den Elektrodensegmenten der Anode wird also als Bewegung von interkalierten Li-Spezies in einer quaderförmigen Geometrie mit Volumen $V^{\text{NE}}(m)$ modelliert. Als Durchtrittsfläche wird dabei von der Gesamtelektrodenfläche A_{el} ausgegangen. Der effektive, inkrementelle Diffusionswiderstand jedes Partikelsegments n im m -ten Elektrodensegment der

jeweiligen Halbzelle ergibt sich damit zu:

$$dR_{\text{diff}}^* = R_{\text{diff}}^*(m,n) = \frac{R_{\text{diff}}^*}{A_{\text{el}}^*} \cdot \frac{N_{\text{el}}}{N_{\text{part}}} \quad (5.18)$$

Der Spannungsabfall über den Widerständen $R_{\text{diff}}^*(m,n)$ ist damit von den lokalen Stromdichten der einzelnen Partikelsegmente abhängig, die sich aus der Ladungs- und Potentialerhaltung in den Maschen bzw. Knoten der jeweiligen Elektrodensegmente ergeben. Da die Analyse der an den Halbzellen gemessenen Impedanzspektren mittels DRT (Abs. 3.3.2.2) keine quantitative Analyse des Diffusionsverhaltens ermöglichte, wird hier von einer Berücksichtigung der Ladezustandsabhängigkeit der Festkörperdiffusion abgesehen.

Abschließend soll die Implementierung bzw. das Lösungsverfahren des DEMs nicht unerwähnt bleiben. Dieses beruht auf der Bestimmung der lokalen Stromdichten in den Elektroden- bzw. Partikelsegmenten über ein implizites Eulerverfahren mit fester Schrittweite. Das Verfahren ist A-stabil und konvergiert gegen einen definierten Endzustand. Die Art der Modellimplementierung bietet die Möglichkeit, die Modellparameter durch Anpassung an Spannungsprofile beliebiger Zeitbereichsmessungen nachzuparametrieren. Dies gestattet den Vergleich der an das jeweilige Profil angepassten Parameter mit denen aus der impedanzgestützten Parametrierung (siehe vorheriger Abschnitt).

5.3.1.2 Simulation der dynamischen Halbzellpotentiale auf Elektroden- und Zellebene

Mit diesen Modellannahmen und der damit verbundenen Parametrisierungsvorschrift kann das DEM nun auf verschiedenen Skalen validiert werden. Dabei bietet sich zunächst eine Evaluation auf Elektrodenebene an, da die Modellgüte in diesem Fall separat gegen gemessene Spannungsprofile der jeweiligen Halbzelle getestet werden kann. Besonderes Augenmerk liegt dabei zunächst auf der Analyse der Modellgüte in Bezug auf die Vorhersage des dynamischen Spannungsverhaltens der (Halb-)Zelle. Da das Modell dem Anspruch genügen soll, das gemessene Spannungsverhalten der Zelle im Überladefall korrekt abzubilden, werden für die Validierung im Vollzellsetup gemessene Puls-ladeprofile (CC-Ladung bis $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}}$) mit Laderaten $> 2 C_{\text{nom}}^{\text{FC}}$ verwendet.

In Abb. 5.15 ist der gemessene und simulierte Verlauf des Anodenpotentials bzw. der Vollzellspannung der Experimentalvollzelle mit Elektrodenmaterial aus Zelle A in einem Puls-Relaxation-Experiment bis $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,6 \text{ V}$ mit $I_{\text{ch}} = 2 C_{\text{nom}}$ (bezogen auf die Vollzelle) gezeigt. Auf die Darstellung des kathodischen Halbzellpotentials wird verzichtet, da sich dieses aus der Differenz von Vollzellspannung und Anodenpotential rekonstruieren lässt. Offenbar kann das DEM sowohl das gemessene Anodenpotential als auch die Vollzellspannung bei Parametrierung der unterliegenden Halbzellmodelle entsprechend der in der Impedanzanalyse bestimmten flächennormierten Impedanzbeläge mit hoher Güte abbilden. Der maximale absolute Fehler zwischen Messung und Modell beträgt für das anodische Halbzellpotential

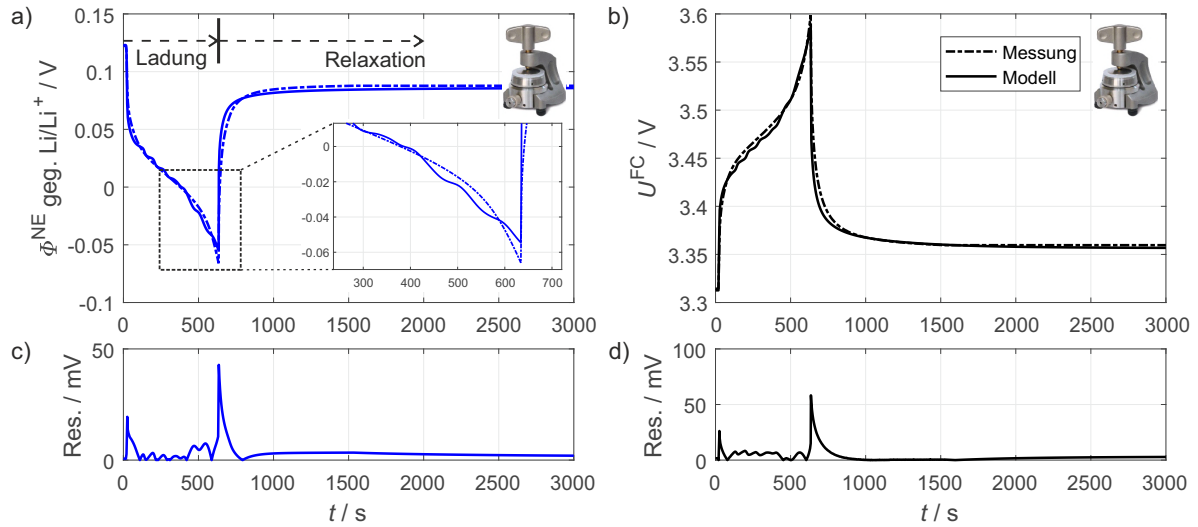


Abbildung 5.15: Messung und Simulation der Halb- bzw. Vollzellspannung der Experimentallvollzelle mit Elektrodenmaterial aus Zelle A in einem Puls-Relaxation-Experiment mit $SOC_0^{FC} = 50\%$ und $I_{ch} = 2 C_{nom}$ bis zum Spannungsabbruch bei $U_{EOC}^{FC} = 3,6\text{ V}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $N_{el} = 10$, $N_{part} = 5$) mit aus Impedanzanalyse bestimmten Parameterwerten: a) Zeitlicher Verlauf des anodischen Halbzellpotentials, b) Zeitlicher Verlauf der Vollzellspannung, c) Absolute Residuen von Messung und Modell (anodische Halbzelle), d) Absolute Residuen von Messung und Modell (Vollzelle).

42,8 mV und für die Vollzellspannung 51,8 mV, wobei die durchschnittliche Abweichung mit 3,2 mV bzw. 3,1 mV deutlich geringer ausfällt (siehe Abb. 5.15 b)). Wie aus dem Inset in Abb. 5.15 a) hervorgeht, besitzen die simulierten Spannungsprofile eine gewisse Welligkeit. Diese lässt sich auf die über die Elektroden- und Partikelsegmente verteilten Phasenübergänge der Graphitelektrode zurückführen, die im Modell bei bestimmten Ladedurchsätzen zu unstemem Absinken des Anodenpotentials führen. Das durch das vorliegende DEM vorhergesagte Klemmenverhalten der Zelle hängt also in großem Maße von der Stromdichteverteilung in den Elektroden-/Partikelsegmenten der anodischen Halbzelle ab. Demnach kommt insbesondere den Parameterwerten für die ionischen Widerstände in den Elektrodenporen als auch denen der Festkörperdiffusion besondere Bedeutung zu, da diese entscheidend für die zu erwartende Stromdichteverteilung in den jeweiligen Strompfaden des Leitermodells sind. Aus diesem Grund wurden die Werte für dR_{ion}^* bzw. dR_{diff}^* durch Fit des Modells an die gemessenen Halbzellprofile im Zeitbereich nachparametriert. Dabei wurde beiden Parametern ein möglicher Wertebereich von \pm einer Dekade um die aus der Impedanzparametrierung in Abs. 5.3.1.1 bestimmten Werte beigemessen.

Aus der Simulation mit den angepassten Parameterwerten in Abb. 5.16 geht hervor, dass die Nachparametrierung keine wesentliche Verbesserung der Modellvorhersage mit sich bringt. Einzig die maximale Abweichung zwischen Messung und Modell am Ende der Ladephase kann durch die Parameteranpassung im Zeitbereich auf Kosten der Abweichungen im restlichen Bereich der Ladephase um durchschnittlich 10 mV reduziert werden. dR_{ion}^* verändert

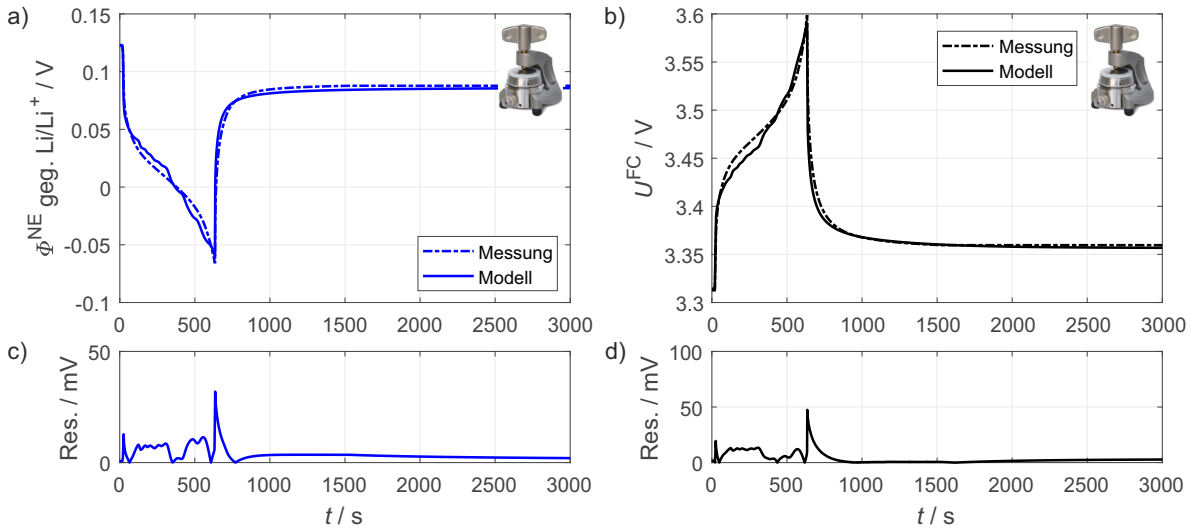


Abbildung 5.16: Halb- bzw. Vollzellspannung der Experimentalvollzelle entsprechend Experiment in Abb. 5.16 mit aus Modellfit im Zeitbereich bestimmten Parameterwerten: a) Zeitlicher Verlauf des anodischen Halbzellpotentials, b) Zeitlicher Verlauf der Vollzellspannung, c) Absolute Residuen von Messung und Modell (anodische Halbzelle), d) Absolute Residuen von Messung und Modell (Vollzelle).

sich in der Nachparametrierung gegenüber dem in der Ursprungssimulation angenommenen Wert von $2,8\Omega$ auf $4,7\Omega$. Beide Werte sind größer als der in der Impedanzparametrierung angenommene Wert (gesamtionischer Widerstand in den Poren 5Ω). Dies könnte durch die Vernachlässigung der Elektrolytdiffusion im Porenvolumen der Elektrode begründet sein, die abhängig vom Arbeitspunkt zur Verarmung von Li-Spezies im Elektrolyten führen und damit einen zusätzlichen Überspannungsbeitrag leisten würde. Andererseits könnte dies darauf hindeuten, dass der in der Impedanzuntersuchung (Abs. 3.3.2.2) angenommene Wert den tatsächlichen unterschätzt (z.B. aufgrund einer größeren Tortuosität des Porenvolumens). dR_{diff}^* hingegen verbleibt bei Identifizierung aus dem Zeitbereich nahe des Wertes aus der Impedanzparametrierung ($\approx 4\Omega$). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die in der Parameteridentifikation bestimmten Parameterwerte für die Prozesse im Interkalationspfad valide sind. Ein weiteres Anliegen der Modellvalidierung ist es, das auf Elektrodenoberfläche nachempfundene Polarisationsverhalten der Halbzellen durch geeignete Skalierung auf die kommerzielle Vollzelle zu übertragen. Die Skalierung betrifft dabei die nominellen Kapazitäten der Elektroden gemäß Glg. (4.5) sowie die kinetischen Parameter entsprechend Glgn. (5.12), (5.17) und (5.18). Bei Letzteren geht die Skalierung der Fläche durch Anpassung des Volumens eines Elektroden-segments hervor:

$$V_{\text{kom}}^*(m) = V_{\text{exp}}^*(m) \cdot \frac{A_{\text{kom,tat}}^*}{A_{\text{exp}}} \quad (5.19)$$

Der Skalierungsfaktor $\frac{A_{\text{kom,tat}}^*}{A_{\text{exp}}}$ wird für die folgende Simulation zu 341 (Anode) bzw. 307

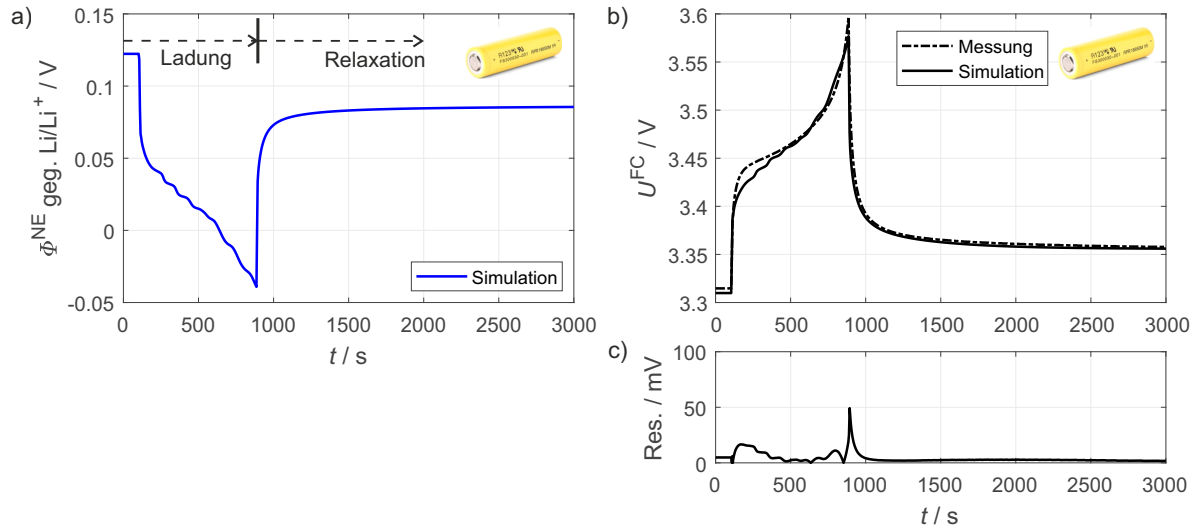


Abbildung 5.17: Messung und Simulation der Halb- bzw. Vollzellspannung der kommerziellen Zelle vom Typ A in einem Puls-Relaxation-Experiment mit $SOC_0^{FC} = 50\%$ und $I_{ch} = 2 C_{nom}$ bis zum Spannungsabbruch bei $U_{EOC}^{FC} = 3,6\text{ V}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $N_{el} = 10$, $N_{part} = 5$) mit aus Impedanzanalyse bestimmten, skalierten Parameterwerten: a) Zeitlicher Verlauf des anodischen Halbzellpotentials, b) Zeitlicher Verlauf der Vollzellspannung und c) absolute Residuen von Messung und Modell (Vollzelle).

(Kathode) gewählt, was sehr nah am tatsächlichen Flächenverhältnis liegt.

Mit diesen Werten ergibt sich für die Simulation der Vollzellspannung der kommerziellen Zelle (Zelltyp A) mit sonst mit Abbn. 5.15 bzw. 5.16 identischen Anregungs- und Betriebsparametern das in Abb. 5.17 b) gezeigte Bild. Offenbar lässt sich die Klemmenspannung der kommerziellen Zelle über das auf Elektrodenebene parametrisierte und anschließend auf die Zellebene skalierte Modell mit vergleichbarer Genauigkeit vorhersagen. Da die Klemmenspannung im vorliegenden DEM aus der Überlagerung der dynamischen Halbzellpotentiale synthetisiert wird (siehe Abb. 5.13), ist jedoch zu jedem Zeitpunkt zusätzlich das Anodenpotential ϕ^{NE} zugänglich (Abb. 5.17 a)). So ist es prinzipiell möglich, das Einsetzen von Lithium-Metallabscheidung anhand der Unterschreitung des GgPs von Li/Li^+ zu prädictieren. Für den in Abb. 5.17 gezeigten Betriebszustand ist dies bereits bei einer Laderate von $I_{ch} = 2 C_{nom}$ der Fall, was bei einer CC-Ladung von $SOC_0^{FC} = 50\%$ plausibel erscheint. Im vorherigen Abschnitt konnte exemplarisch gezeigt werden, dass das entwickelte DEM das Polarisationsverhalten der Halbzellen bei kontinuierlicher DC-Anregung korrekt beschreibt. Es ist davon auszugehen, dass sich die Modellvorhersage durch Anpassung der kinetischen Parameter auf beliebige Betriebszustände übertragen lässt. Für die korrekte Beschreibung des Überladungsverhaltens der Zelle muss das DEM um die Kinetik der Lithium-Metallabscheidung erweitert werden. Die dafür erforderlichen Modifikationen werden im Folgenden erörtert.

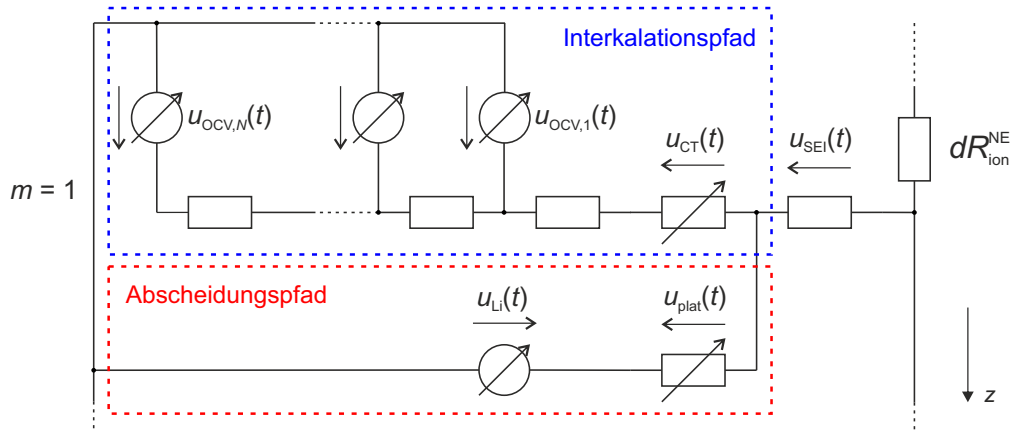


Abbildung 5.18: Modellerweiterung der Modellstruktur aus Abbildung 5.13 zur Berücksichtigung der Abscheidungsreaktion innerhalb eines repräsentativen Elektrodensegments m_i der negativen Halbzelle: Die Abscheidungsreaktion ist als Parallelpfad (rot-gestrichelter Kasten) zum Interkalationspfad (blau-gestrichelter Kasten) des jeweiligen Elektrodensegments ausgeführt. Die Ruhepotentialcharakteristik der metallischen Phase wird dabei über die generische Funktion in Abb. 5.19 a) beschrieben. Der Ladezustand der metallischen Phase ist als relative Dicke der abgeschiedenen Lithiumschicht bezogen auf die Dicke von 30 Monolagen metallischem Lithium definiert. Das Überpotential der Plating-Stripping-Reaktion ist über eine symmetrische Butler-Volmer-Gleichung beschrieben.

5.3.2 Modellerweiterung um Lithium-Metallabscheidung

Im vorherigen Abschnitt wurde das in Abs. 5.3.1 eingeführte DEM auf Elektroden- und Zellebene evaluiert. Auf Elektrodenebene wurde dabei bereits festgestellt, dass das gemessene Halbzellpotential der Anode Φ^{NE} bereits bei C-Raten $> 2 C_{\text{nom}}^{\text{FC}}$ unter das GgP von Li/Li^+ fällt (Abb. 5.15 a)). Den theoretischen Überlegungen in Abs. 2.2.2.1 bzw. den experimentellen Beobachtungen in Abs. 5.2.1 folgend stellt dies einen Hinweis auf das mögliche Auftreten von Lithiumabscheidung auf der Anodenoberfläche dar. Dieser Reaktionsmechanismus soll im Folgenden in das DEM aus Abb. 5.13 eingebunden werden. Die dafür erforderliche Modellerweiterung ist in Abb. 5.18 gezeigt und beruht auf der Implementierung eines zum m -ten Interkalationspfad der Elektrode parallel geschalteten Abscheidungspfades mit vom Interkalationspfad unabhängiger, individueller Ruhe- und Überpotentialcharakteristik. Damit wird das in Abs. 5.2.2 formulierte Grenzflächenverhalten der Anode wieder aufgegriffen, dass im Überladefall die Aufteilung des Lithiumflusses in Interkalations- und Abscheidungsreaktion vorsieht. Dabei wird davon ausgegangen, dass die metallische Phase unterhalb der SEI aufwächst. Diese Annahme ist aufgrund der unzureichenden elektrischen Leitfähigkeit der SEI gerechtfertigt [33, 40, 64]. Aus diesem Grund koppelt der Abscheidungspfad in Abb. 5.18 erst nach Migration der Li-Spezies durch die SEI aus. Zieht man das in Abs. 2.2.2.1 formulierte Plating-Kriterium (Glg. (2.24)) hinzu, erfolgt die Abscheidung im m -ten Elektrodensegment

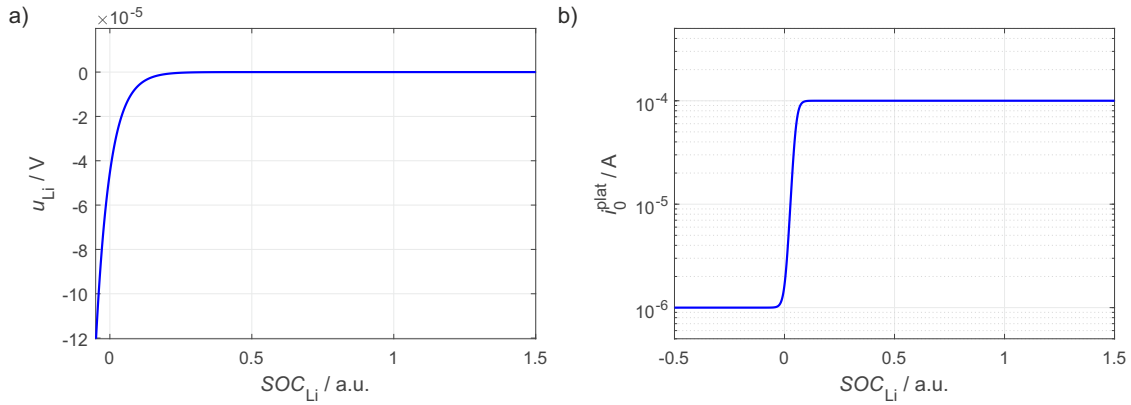


Abbildung 5.19: a) Parametrische Darstellung der Ruhepotentialcharakteristik der metallischen Lithiumphase in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands, b) Generische Funktion des Li-Austauschstroms in Abhängigkeit des lokalen Ladezustands.

unter Berücksichtigung der Spannungsconvention in Abb. 5.18 genau dann, wenn

$$u_{OCV,1}(t) - (u_{CT}(t) + u_{SEI}(t)) \stackrel{!}{<} 0. \quad (5.20)$$

Das Erreichen der Plating-Bedingung nach Glg. (5.20) führt zu einem Umschalten des Modells von einem statischen Austauschstromwert $i_{0,plat} \ll i_{0,min}$ auf einen Wert abhängig vom „Ladezustand“ der metallischen Phase (siehe Glg. (5.22)). $i_{0,min}$ bezeichnet dabei den minimalen Austauschstrom des Abscheidungspfades nach Umschalten des Modells (detaillierte Erklärung siehe nachfolgender Abschnitt). Der Umschaltvorgang initialisiert die Abscheidung und führt zu einem schrittweisen Hochfahren des Ladedurchsatzes im m -ten Abscheidungspfad. Die Auflösung der metallischen Phase im m -ten Abscheidungspfad hält so lange an, wie eine kritische Restmenge von metallischem Lithium (bzw. das entsprechende Ladungsäquivalent) nicht unterschritten wird. Dieses wird willkürlich entsprechend 10^{-18} mal dem Ladezustand der metallischen Phase angenommen (Glg. (5.22)). Nach Unterschreitung der Mindestmenge geht das Modell wieder in seinen Ausgangszustand über. Im Folgenden wird auf die Details der Parametrierung der Ruhe- und Überpotentialcharakteristik näher eingegangen.

5.3.2.1 Parametrierung

Der Theorie nach sollte das Ruhepotential der metallischen Phase u_{Li} für eine beliebige Lithiummenge $Q_{Li} > 0$ dem GgP von Li/Li^+ entsprechen. In Anlehnung an die im Modell verwendete Leerlaufcharakteristik der Graphitanode (Abb. 5.9 a)) wird für die metallische Phase das Verschwinden der differentiellen Kapazität zu niedrigen Lademengen bzw. SOC's durch Extrapolation von u_{Li} nach $-\infty$ über eine Exponentialfunktion abgebildet. Die daraus resultierende Ruhepotentialcharakteristik ist in Abb. 5.19 a) dargestellt. Der „Ladezustand“ der metallischen Phase wird dabei willkürlich als Verhältnis zwischen der abgeschiedenen Lithiummenge und der in einer flächigen, 30 Monolagen mächtigen Lithiumschicht gespeicherten Menge de-

finiert: In Abs. 5.2.1 wurde bereits aufgezeigt, wie bei Kenntnis des Ladungsäquivalents Q_{Li} mittels Glgn. (5.6) und (5.7) die Masse des abgeschiedenen Lithiums m_{Li} bestimmt werden kann. Diese kann über die Dichte von metallischem Lithium $\rho_{\text{Li}} = 0,53 \text{ g/cm}^3$ (bei Raumtemperatur), der aktiven Oberfläche $A_{\text{spez}}^{\text{NE}}(m)$ und des Volumens eines Elektrodensegments $V^{\text{NE}}(m)$ in eine Schichtdicke

$$d_{\text{Li}}(m) = \frac{m_{\text{Li}}(m)}{\rho_{\text{Li}} \cdot A_{\text{spez}}^{\text{NE}}(m) \cdot V^{\text{NE}}(m)} \quad (5.21)$$

umgerechnet werden. Der Ladezustand ist damit aus dem Verhältnis von $d_{\text{Li}}(m)$ und der Dicke von 30 Monolagen Lithium gegeben:

$$SOC_{\text{Li}}(m) = \frac{d_{\text{Li}}(m)}{30 \cdot d_{\text{Li,mono}}} = \frac{d_{\text{Li}}(m)}{30 \cdot 0,28 \text{ nm}} \quad (5.22)$$

Der Sinn dieser Ladezustandsdefinition erschließt sich bei Betrachtung der Überpotentialcharakteristik der metallischen Phase. In Abs. 5.2.2 wurde bereits argumentiert, dass die Überspannung der Plating-Stripping-Reaktion vom Bedeckungsgrad der metallischen Schicht auf der Anodenoberfläche Γ_{Li} abhängt. Diese Abhängigkeit wird für die Definition des Austauschstroms $i_{0,\text{plat}}$ über die generische Funktion in Abb. 5.19 b) abgebildet, die das Hochfahren von $i_{0,\text{plat}}$ auf den stationären Wert $i_{0,\text{plat}|\text{stat}}$ (in diesem Fall 10^{-4} A) erst bei einem $SOC_{\text{Li}} \approx 0,1$ vorsieht, was der Definition in Glg. (5.22) folgend einer Schichtdicke des abgeschiedenen Lithiums von $d_{\text{Li}} = 3 d_{\text{Li,mono}}$ entspricht. Der nominelle Wert $i_{0,\text{plat}|\text{stat}}$ kann dabei wie folgt aus dem in Anhang A.3 bestimmten Wert für die Austauschstromdichte der Plating-Stripping-Reaktion $j_{0,\text{plat}}$ bestimmt werden:

$$i_{0,\text{plat}|\text{stat}}(m) = j_{0,\text{plat}} \cdot A_{\text{spez}}^{\text{NE}}(m) \cdot V^{\text{NE}}(m) \quad (5.23)$$

Das Zurückfahren der Austauschstromdichte auf einen Minimalwert $i_{0,\text{plat}|\text{min}}$ (in Abb. 5.19 b) 10^{-6} A ; beliebig definierbar) führt außerdem zu einem Erliegen der Stripping-Reaktion für $SOC_{\text{Li}} < 0$, was indirekt der in [81] geforderten Bedingung zur Gültigkeit der Butler-Volmer-Gleichung für nicht-verschwindende Phasen genügt.

Die obige Implementierung erfüllt also alle physikalischen Randbedingungen der Plating-Stripping-Reaktion und kann das Abscheidungsverhalten auf der Anode und die den Elektrodenporen damit uneingeschränkt vorhersagen.

5.3.2.2 Simulation des Abscheidungs- bzw. Auflösungsverhaltens

In diesem Abschnitt soll das um die Kinetik der Lithium-Metallabscheidung erweiterte Zellmodell zur Evaluation des Überladungsfalls herangezogen werden. Die gezeigten Ergebnisse beschränken sich dabei auf das Verhalten der anodischen Halbzelle im Experimentalzellmaß-

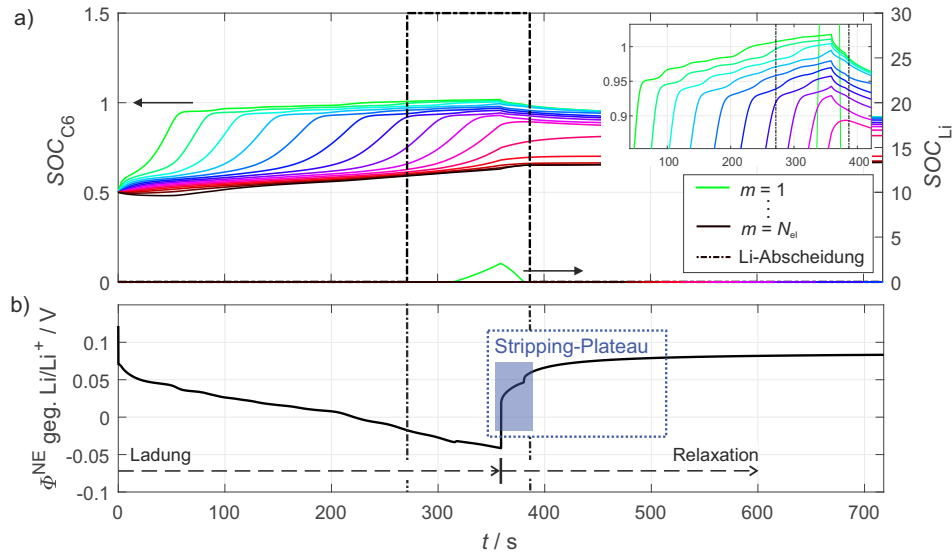


Abbildung 5.20: Simulation des SOC- und Potentialverlaufs eines Puls-Relaxation-Experiments mit $SOC_0^{NE} = 50\%$, $I_{ch} = 3 C_{nom}$, $\Delta SOC = 30\%$ und $T = 25^\circ C$. Die Diskretisierung der Elektrode in z-Richtung beträgt $N_{el} = 15$, die der Partikel $N_{part} = 5$: a) Zeitlicher Verlauf der Ladezustände der Partikeloberfläche ($n = 1$) in Segmenten $m \in \{1 \dots N_{el}\}$ und der metallischen Lithiumphase, b) Zeitlicher Verlauf des Halbzellpotentials Φ^{NE} . In den ersten 30 Sekunden der Relaxation in eine Anomalie des Halbzellpotentials wie in Abb. 5.4 b) zu beobachten. Der Verlauf dieser korreliert mit dem Abbau des metallisch abgeschiedenen Lithiums in a).

stab, da die relevanten Effekte dort am einfachsten demonstriert werden können. Da in Abs. 5.3.1.2 bereits demonstriert worden ist, dass und wie sich das elektrochemische Verhalten der Experimentalzelle durch Skalierung der Modellparameter auf die kommerzielle Zelle übertragen lässt, ist eine Übertragung der Abscheidungscharakteristik auf die Vollzelle uneingeschränkt möglich. Im Folgenden in Ergänzung zum Potentialverhalten der Halbzelle die individuellen Lithiierungsgrade der jeweiligen Elektrodensegmente dargestellt, da diese zusätzlichen Aufschluss über die nichtlineare Dynamik des Zellmodells sowie das Abscheidungs- und Auflösungsverhalten geben.

In Abb. 5.20 ist der simulierte Verlauf von $SOC_{C6}(m,1)$ (Oberfläche des fiktiven Aktivmaterialpartikels in Segment m) der Graphithalbzelle in einem Puls-Relaxation-Experiment von $SOC_0^{NE} = 50\%$ mit $I_{ch} = 3 C_{nom}$ und $\Delta SOC = 30\%$ gezeigt. Entsprechend der Nichtlinearität des erweiterten Halbzellmodells (ladezustandsabhängige Butler-Volmer-Kinetik für Interkalations- und Abscheidungsreaktion, nichtlineare Leerlaufspannungscharakteristik) erfolgt die Lithiierung der Segmente mit einer charakteristischen Dynamik. Am augenscheinlichsten ist dabei, dass der Lithiierungsgrad der Segmente nahe der Elektroden-/Elektrolyt-grenzfläche dem der ableiternahen Segmente vorausschlägt (Abb. 5.20 a)). Daraus wird direkt ersichtlich, dass die Abscheidungsreaktion zunächst stets im grenzflächennächsten Segment auftritt. Dies ist im vorliegenden Beispiel nach ca. 270 Sekunden der Fall, an dem Segment (1,1) bereits einen Lithiierungsgrad $SOC_{C6}(1,1) > 1$ erreicht hat. Der Grund für dieses Ver-

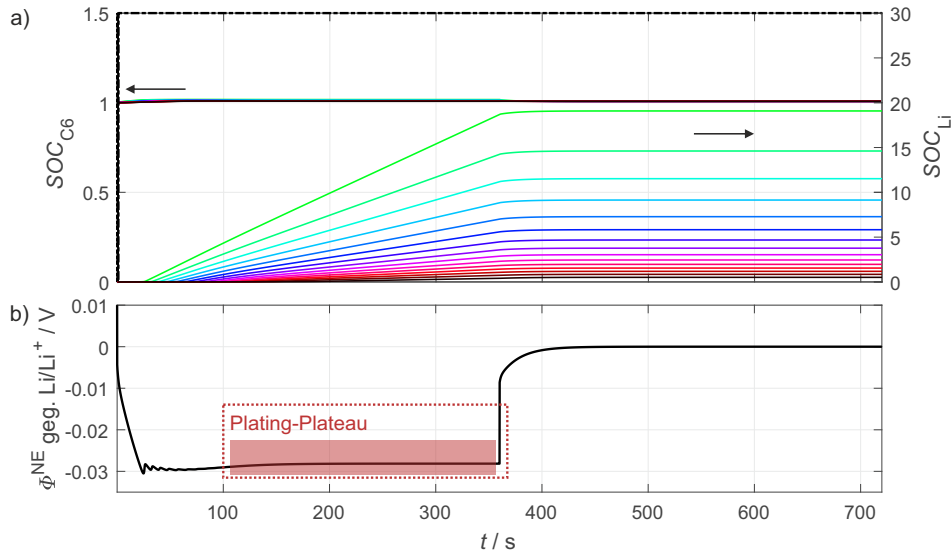


Abbildung 5.21: Simulation des SOC- und Potentialverlaufs eines Puls-Relaxation-Experiments mit $SOC_0^{NE} = 100\%$, $I_{ch} = 1 C_{nom}$, $\Delta SOC = 10\%$, und $T = 25^\circ C$ ($N_{el} = 15$, $N_{part} = 5$). a) Zeitlicher Verlauf der Ladezustände der Partikeloberfläche ($n = 1$) in Segmenten $m \in \{1 \dots N_{el}\}$ und der metallischen Lithiumphase (Farbcodierung der Linienplots siehe Legende in Abb. 5.20), b) Zeitlicher Verlauf des Halbzellpotentials Φ^{NE} . Bei fortschreitender Überladung der Graphitelektrode ist das Plating-Plateau (rot-gestrichelter Kasten) anhand der zunehmend abflachenden Halbzellkennlinie zu erkennen.

halten liegt einerseits in der angenommenen Extrapolation der Ruhepotentialcharakteristik des Graphits (Abb. 5.14 a), die erst bei $SOC_{C6} > 1$ zum Erreichen des GgPs von Li/Li^+ führt. Zum anderen liegt das Verhalten in der Schrumpfung von $i_{0,int}(1)$ nahe des vollständig lithiierten Zustands begründet, die kurz vor Einsetzen der Abscheidungsreaktion zu einem starken Rückgang von $i_{int}(1)$ und damit $\eta_{int}(1)$ führt. Die Abscheidung in Elektrodensegment eins erfolgt entsprechend der Definition von $i_{0,plat}$ (Abb. 5.19 b)) graduell, sodass die Abscheidungsrate erst nach Erreichen eines kritischen Ladezustands $SOC_{Li}(1) \approx 0,1$ signifikante Werte annimmt. Das Hauptmerkmal in Abb. 5.20 ist jedoch der Potentialverlauf der Halbzelle nach Abschalten des Stromes (Teilabbildung b)), denn darin ist eine Spannungsanomalie ähnlich der experimentell auf Halbzellebene beobachteten (Abb. 5.5) zu erkennen. Die gegenüber dem Ruhepotential von Graphit in Stage I/II zu niedrigeren Potentialen verschobene Anomalie tritt dabei exakt zwischen dem Abschaltzeitpunkt und dem Abbauzeitpunkt der metallischen Phase auf und entspricht daher dem in Abs. 5.2.1 auf Elektroden- und Zellebene experimentell beobachteten Stripping-Plateau.

Um das in Abb. 5.4 a) eingeführte Plating-Plateau mithilfe des vorliegenden DEMs näher zu charakterisieren, wurde die Simulation mit einem geringeren Ladestrom $I_{ch} = 1 C_{nom}$ und ausgehend von $SOC_0^{NE} = 100\%$ wiederholt (Abb. 5.21). Entsprechend der experimentellen Überlegungen in Abs. 5.2.1 sollte bei Lithiierung über den vollen Ladezustand der Elektrode hinaus ausschließlich Abscheidung stattfinden. Dies wird durch die simulierten SOC-Verläufe (Abb. 5.21 a)) bestätigt, denn sämtliche Ladung geht in die Abscheidungsreaktion in Pfaden

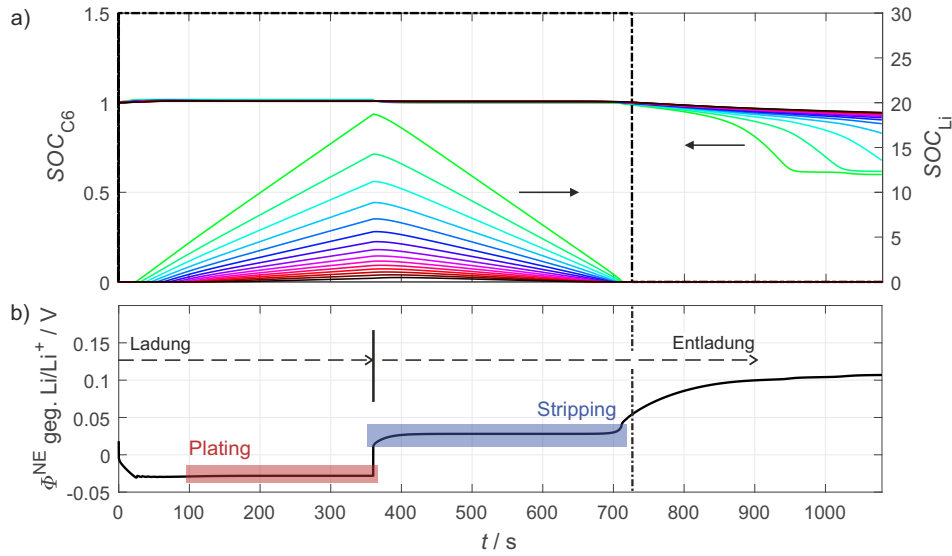


Abbildung 5.22: Simulation des SOC- und Potentialverlaufs eines Puls-Entlade-Experiments mit $SOC_0^{NE} = 100\%$, $I_{ch} = 1 C_{nom}$, $\Delta SOC = 10\%$, $I_{dis} = 1 C_{nom}$ und $T = 25^\circ C$ ($N_{el} = 15$, $N_{part} = 5$). a) Zeitlicher Verlauf der Ladezustände der Partikeloberfläche ($n = 1$) in Segmenten $m \in \{1 \dots N_{el}\}$ und der metallischen Lithiumphase (Farbcodierung der Linienplots siehe Legende in Abb. 5.20), b) Zeitlicher Verlauf des Halbzellpotentials ϕ^{NE} . Die Delithierung der Aktivmaterialschichten erfolgt erst, wenn das metallisch abgeschiedene Lithium in der Entladung vollständig abgebaut ist.

$m \in \{1; \dots; N_{el}\}$ ein. Auch hier eilen die grenzflächennahen Elektrodensegmente den ableiternahen voraus. Im Spannungsprofil der Halbzelle (Abb. 5.21 b)) macht sich die Abscheidung durch exakt das auf Elektrodenoberfläche beobachtete Verhalten (Überschwinger des Überpotentials mit anschließender asymptotischer Relaxation ins Plating-Plateau, siehe Abb. 5.4 a)) bemerkbar. Damit bildet das vorliegende DEM den Rückgang der Überspannungen durch die zunehmende Belegung der Graphitoberfläche mit metallischem Lithium korrekt ab. In der Relaxation zeigt sich das in Abb. 5.5 experimentell beobachtete Bild, dass die Halbzelle das Ruhepotential einer metallischen Lithiumelektrode ($0 V \text{ geg. Li/Li}^+$) annimmt. Das Modell macht also auch hier korrekte Vorhersagen bezüglich des Potentialverhaltens in Relaxation bei einem Mangel an Vakanzen im Kristallgitter der Graphitelektrode.

Um die experimentellen Beobachtungen in Bezug auf das Abscheidungs- bzw. Auflösungsverhalten zu vervollständigen, sind in Abb. 5.22 die SOC- bzw. Potentialverläufe bei Austausch der Relaxationsphase im Experiment aus Abb. 5.21 durch eine Stripping-Entladung mit $I_{dis} = 1 C_{nom}$ gezeigt. Die gezeigten Ergebnisse bestätigen einerseits, dass die Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion zu einem gegenüber dem GgP von Li/Li^+ symmetrischen Überspannungsverhalten führen (vgl. mit Abb. 5.1). Zum anderen wird aus den SOC-Verläufen ersichtlich, dass die Deinterkalation von Li-Spezies aus dem Aktivmaterial erst nach vollständiger Ablösung der metallischen Phase erfolgt. Damit ist das simulierte Auflösungsverhalten bei Raumtemperatur konsistent mit dem in Abb. 5.5 experimentell beobachteten.

Es lässt sich festhalten, dass die in Abs. 5.3.2 vorgeschlagene Modellerweiterung zur Simulation

des Abscheidungsverhaltens von Graphitelektroden alle wichtigen, experimentell nachweisbaren elektrochemischen Charakteristika des Abscheidungs- bzw. Auflösungsverhaltens korrekt beschreibt und abbilden kann.

5.3.2.3 Modellvalidierung: Alterungsprognose bei Schnellladung

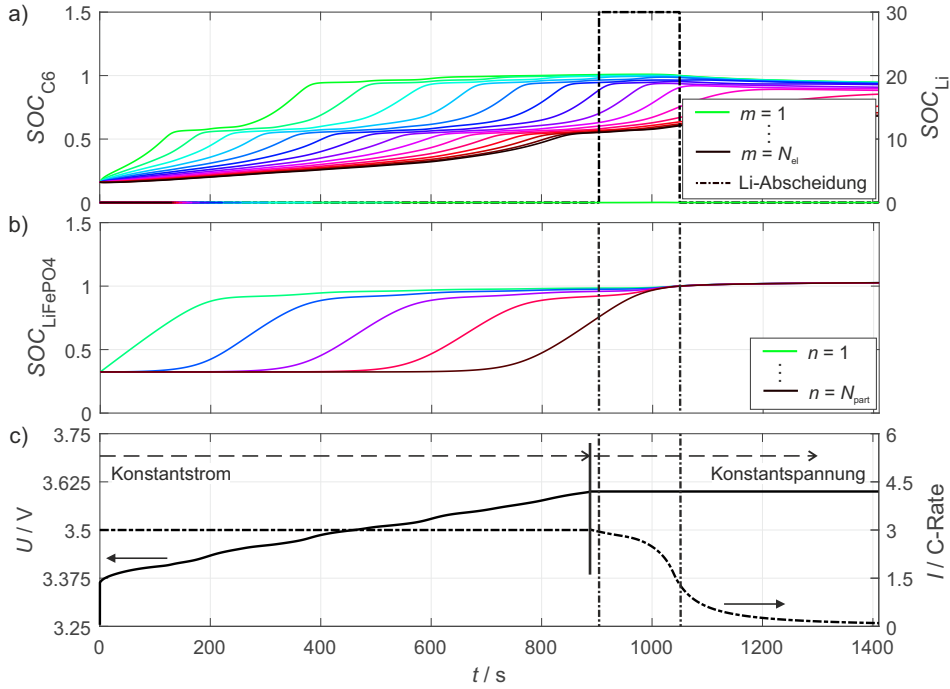


Abbildung 5.23: Simulation des SOC-, Strom- und Spannungsverlaufs eines CCCV-Ladevorgangs auf Vollzelebene mit $\text{SOC}_0^{\text{FC}} = 20\%$, $I_{\text{ch}} = 3 C_{\text{nom}}$, $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,6 \text{ V}$, $I_{\text{term,CV}} = 0,1 C_{\text{nom}}$ und $T = 25^\circ \text{C}$ ($N_{\text{part}}^{\text{PE}} = 5$, $N_{\text{el}}^{\text{NE}} = 15$, $N_{\text{part}}^{\text{NE}} = 3$). a) Zeitlicher Verlauf der Anodenladezustände in Elektrodensegmenten m an der Partikeloberfläche ($n = 1$) und der metallischen Lithiumphase, b) Zeitlicher Verlauf der Kathodenladezustände in Partikelsegmenten m ($\text{SOC}_{\text{LiFePO4}}$ ist hier definiert als x in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$), c) Spannungs- bzw. Stromverlauf.

Aus dem Merkmal des um die Kinetik der Lithium-Metallabscheidung erweiterten DEMs, die Menge des abgeschiedenen Lithiums in jedem Elektrodensegment abhängig vom Grad der Überladung der Anode zu bestimmen, ergibt sich unmittelbar die Möglichkeit, das Alterungsverhalten der Zelle bei Schnellladung zu prognostizieren. Dies soll hier am Beispiel einer veröffentlichten Alterungsstudie [280] demonstriert werden, in dem das Alterungsverhalten von Zelltyp A ($\text{LiFePO}_4/\text{Graphit-Hochleistungszelle}$) bei wiederholter Anwendung unterschiedlicher (Schnell-)Ladeprofile untersucht worden ist. Zu den untersuchten Profilen zählt auch die gewöhnliche CCCV-Ladung, die in der vorliegenden Studie bei Raumtemperatur und mit drei unterschiedlichen Ladeströmen in der CC-Phase $I_{\text{ch}} \in \{1 \text{ A}; 3 \text{ A}; 5 \text{ A}\}$, für $I_{\text{ch}} = 3 \text{ A}$ zusätzlich mit unterschiedlichen Ladeschlussspannungen $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} \in \{3,4 \text{ V}; 3,5 \text{ V}; 3,55 \text{ V}; 3,6 \text{ V}; 3,65 \text{ V}\}$ getestet wurde. Als Abbruchstrom für die CV-Phase wurde in [280] $I_{\text{term,CV}} = 100 \text{ mA}$ ge-

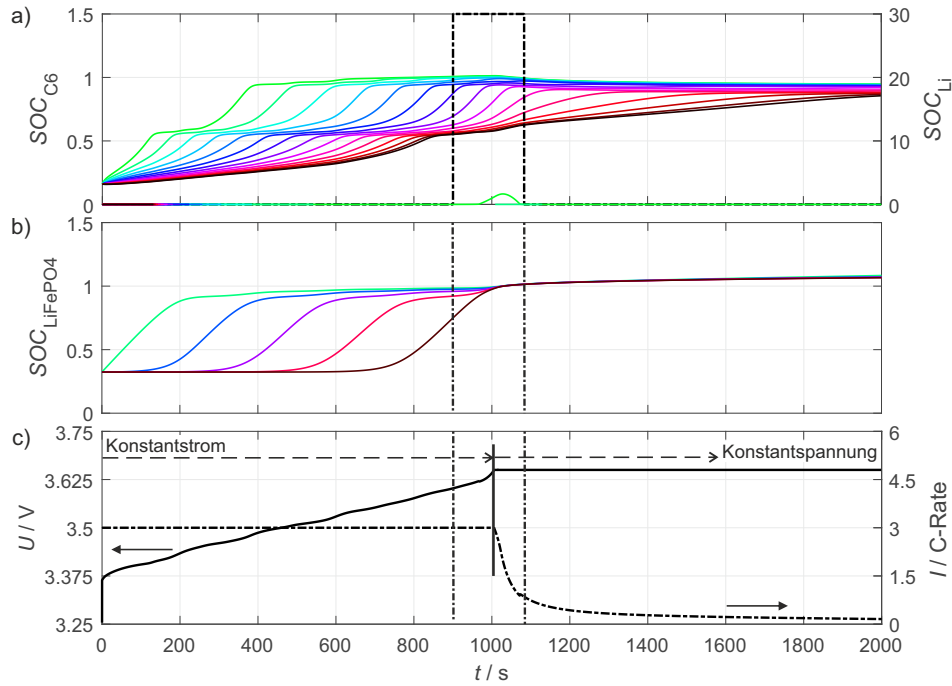


Abbildung 5.24: Simulation des SOC-, Strom- und Spannungsverlaufs eines CCCV-Ladevorgangs auf Vollzellebene entsprechend den Betriebsparametern in Abb. 5.23, jedoch mit $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,65 \text{ V}$. a) Zeitlicher Verlauf der Anodenladezustände in Elektrodensegmenten m an der Partikeloberfläche ($n = 1$) und der metallischen Lithiumphase (Farbcodierung der Linienplots wie in Abb. 5.23), b) Zeitlicher Verlauf der Kathodenladezustände in Partikelsegmenten m ($\text{SOC}_{\text{LiFePO}_4}$ ist hier definiert als x in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$; Farbcodierung der Linienplots wie in Abb. 5.23), c) Spannungs- bzw. Stromverlauf.

wählt. Besonders auffällig am beobachteten Alterungsverhalten bei Variation von $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}}$ ist die große Diskrepanz der ermittelten Zyklenlebensdauer bei Erhöhung der Ladeschlussspannung um nur 50 mV gegenüber dem nominellen Ladeschluss $U_{\text{EOC,nom}}^{\text{FC}} = 3,6 \text{ V}$ (Abbildung 8 c) in [280]). Während die Zelle bei allen $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} \leq 3,6 \text{ V}$ nach 1200 Zyklen noch über mehr als 90 % der Ursprungskapazität verfügt, fällt $C_{\text{rest,rel}}$ bei $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} \leq 3,65 \text{ V}$ innerhalb von 900 Zyklen auf 0,7 (EOL-Kriterium in [280]) ab. Dieses Verhalten soll mit dem vorliegenden Modell nun untersucht werden.

Die erste dafür auf Vollzellebene durchgeführte Simulation zeigt die SOC-Verläufe von Kathode, Anode und metallischer Phase sowie den Strom-Spannungsverlauf bei einem CCCV-Ladevorgang mit $I_{\text{ch}} = 3 C_{\text{nom}}$ und nomineller Ladeschlussspannung $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,6 \text{ V}$ (Abb. 5.23). Da in die Simulation auf Vollzellebene die Elektrodenbalancierung entsprechend Abs. 4.2.1 eingeht, sind die initialen Ladezustände der Anodensegmente geringfügig geringer als die der Vollzelle und die der Kathode geringfügig höher. Die Anode zeigt eine nichtlineare Progression der lokalen Ladezustände vergleichbar mit den beobachteten Verläufen in den vorangegangenen Abschnitten. Für die Kathode ist die Progression der Ladezustände stetiger, was auf das Zweiphasenverhalten des Eisenphosphats über den Großteil des nominellen Ladezustandsbereichs zurückzuführen ist. Dafür ist die Verzögerung der Delithiierung tiefer liegender Parti-

kelsegmente gegenüber den Elektrodensegmenten der Anode deutlicher größer, was durch den signifikant größeren Festkörperdiffusionswiderstand des Aktivmaterials bedingt ist (siehe Abs. 3.3.4). Die Simulation unter den obigen Betriebsparametern zeigt das Erreichen des Plating-Kriteriums nach ca. 900 Sekunden an, was einem Ladedurchsatz $\Delta Q \approx 0,75 C^{\text{FC}}$ entspricht. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich die Zelle allerdings bereits in der CV-Phase und der Ladestrom ist entsprechend abgeklungen. Dies führt dazu, dass trotz Erreichen des Plating-Kriteriums kein signifikanter Ladedurchsatz in den Abscheidungspfaden zu beobachten ist. Im weiteren Verlauf der CV-Phase klingt der Strom rasch auf den Abbruchwert $I_{\text{term,CV}} = 0,1 C_{\text{nom}}$ ab. Den Ergebnissen dieser Simulation folgend ist bei Schnellladung mit $I_{\text{ch}} = 3 C_{\text{nom}}$ und $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,6 \text{ V}$ also keine verstärkte, durch Lithium-Metallabscheidung bedingte Alterung zu erwarten. Diese Erwartungshaltung deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen in [280]. Zudem ist die Zelle laut Datenblatt für die Schnellladung mit Stromstärken bis 4 A spezifiziert [280], wodurch es plausibel ist, dass bis zu dieser Stromstärke keine Metallabscheidung auftreten sollte.

Anders verhält es sich bei der Simulation mit Ladeschlussspannung $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}} = 3,65 \text{ V}$ (Abb. 5.24). Das Erreichen der CV-Phase verzögert sich bei Erhöhung von $U_{\text{EOC}}^{\text{FC}}$, wodurch die Abscheidungsphase zeitlich zumindest anteilig in die CC-Phase fällt. Hier ist die Stromstärke bedeutend höher als in der CV-Phase, wodurch es zur Abscheidung einer signifikanten Lithiummenge in Anodensegment eins kommt. Da im bestehenden Modell ausschließlich die reversible Abscheidung von Lithium berücksichtigt ist, kann über die abgeschiedene Lithiummenge nicht unmittelbar auf den Kapazitätsverlust pro Ladezyklus geschlossen werden. In der Literatur finden sich allerdings übereinstimmte Schätzungen zur Reversibilität des Abscheidenvorgangs, die von einem irreversiblen Anteil von $\approx 20\%$ ausgehen [76, 281]. Vernachlässigt man für den Augenblick die Veränderungen der Elektrodenbalancierung und des Innenwiderstands der Anode bei wiederholter Abscheidung (siehe Abs. 4.4.2), lässt sich der zu erwartende Kapazitätsverlust pro Zyklus wie folgt darstellen:

$$\Delta C_{\text{verlust}} = 0,2 \cdot \Delta Q_{\text{Li}} . \quad (5.24)$$

ΔQ_{Li} entspricht hier dem Ladungsäquivalent der gesamt abgeschiedenen Lithiummenge pro Zyklus. Nimmt man weiter an, dass $\Delta C_{\text{verlust}}$ über die betrachtete Zyklenzahl konstant bleibt, lässt sich die zu erwartende Zyklenlebensdauer bis EOL ($C_{\text{verlust,rel}} = 0,3$) aus

$$N_{\text{zyk}} = C_{\text{verlust,rel}} \cdot \frac{C_0}{\Delta C_{\text{verlust}}} \quad (5.25)$$

bestimmen. Für die Simulation in Abb. 5.24 führt dies auf eine zyklische Lebensdauer von $N_{\text{zyk}} = 701$. Diese liegt erstaunlich nahe an der in [280] experimentell ermittelten Lebensdauer ($N_{\text{zyk,exp}} \approx 900$). Dass die simulativ ermittelte Lebensdauer die gemessene unterschätzt, könnte mit dem Rückgang der pro Zyklus abgeschiedenen Lithiummenge im Laufe der Alterung durch die in Absatz 4.4.2 beschriebenen Effekte zusammenhängen. Diese sind im vorliegenden

Modell nicht berücksichtigt. Dennoch liefert die einfache Abschätzung mittels Glgn. (5.24) und (5.25) eine erstaunlich präzise Vorhersage der zu erwartenden Zyklenlebensdauer. Die vorangegangene Untersuchung zeigt außerdem, dass das zyklische Alterungsverhalten von Batteriezellen signifikant vom verwendeten Ladeprotokoll abhängt und gerade die Ladeschlussspannung ein äußerst kritischer Parameter in Bezug auf das Auftreten von Metallabscheidung während des Ladevorgangs darstellt.

5.3.3 Kritische Diskussion

Ziel des in Abs. 5.3 entwickelten diskreten elektrochemischen Modells war die ressourceneffiziente Beschreibung des Polarisationsverhaltens der untersuchten Zelle zur Vorhersage der dynamischen Halbzellpotentiale auf Elektroden- und Zellebene. Dem Modell liegt die Separation der Halbzellpotentiale über ein Referenzpotential in der Zellstapelmitte zugrunde. Die Separation der Potentiale ermöglicht die Prädiktion von Lithium-Metallabscheidung anhand des aus der Literatur identifizierten und für den Einsatz im DEM adaptierten Plating-Kriteriums.

Beim entwickelten Modell handelt es sich um eine allgemeingültige Darstellung des Polarisationsverhaltens der Halbzellen. Dies geht aus der Beschreibung des Ladungs- und Massentransports über die Leitermodell-im-Leitermodell-Struktur hervor, in der die relevanten Polarisationsbeiträge (Migration von Li-Spezies im Elektrolyten und durch Deckschichten, Ladungstransfer, Diffusion von Li-Spezies im Elektrodenfestkörper) und Stoffflüsse physikalisch schlüssig abgebildet sind. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Ansätzen beruht das entwickelte Modell auf einer physikalisch motivierten, standardisierbaren Parametrisierungsroutine (Abs. 5.3.1.1 bzw. 5.3.2.1). In Kombination mit der Voridentifikation der ratenlimitierenden Verlustprozesse (Abs. 3.3.2) kann das Modell mit wenig Aufwand für die Verwendung auf beliebige Zelltypen angepasst werden. So kann z.B. abhängig von dem für die jeweilige Elektrode ermittelten Tortuosität-zu-Porosität-Verhältnis beurteilt werden, ob die entsprechende Halbzelle über eine serielle oder eine Leitermodellstruktur beschrieben werden muss. Die eingeführte Skalierungsvorschrift ermöglicht zudem die Übertragung des auf Elektrodenebene identifizierten elektrochemischen Verhaltens der Halbzellen auf die Zellebene. Dadurch können die dynamischen Halbzellpotentiale auf Zellebene auch ohne physikalisches Referenzpotential beschrieben und präzisiert werden (Prinzip der virtuellen Referenzelektrode). Dies eröffnet bisher nicht da gewesene Möglichkeiten zur individuellen Überwachung der Halbzellpotentiale in Batteriemanagementsystemen. Bisher nicht diskutiert worden ist die Echtzeitfähigkeit des Modells, die neben der physikalischen Schlüssigkeit eine der Hauptanforderungen für die Simulation des Überladungsverhaltens in Batteriemanagementsystemen darstellt. Hier wird von der Definition der Echtzeitfähigkeit ausgegangen, dass die Simulationszeit stets kleiner als der simulierte Zeithorizont sein muss. Die in Abs. 5.3.2.3 gezeigten Simulationen benötigten auf einem Standard-Arbeitslaptop (ULV-Zweikernprozessor, 16 GB RAM) ca. 10 Minuten Simulationszeit bei einem Zeithorizont von 23-30 Minuten. Damit erfüllt die Implementierung grundsätzlich die Echtzeitforderung. Dabei soll nicht unerwähnt bleiben, dass es sich beim

verwendeten Eulerverfahren mit fester Schrittweite nicht um eine lauffeithoptimale Implementierung handelt. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Simulationszeit bei einer Implementierung mit variabler Schrittweite nochmals deutlich verringert werden kann.

Für die Anwendung in Batteriemanagementsystemen muss das Modell für den gesamten erforderlichen Betriebsbereich ausgelegt werden. Welche Implikationen dies z.B. für die Abhängigkeit der Austauschstromdichte der Interkalationsreaktion vom (lokalen) Ladezustand in den Aktivmaterialschichten der Elektrode hat, wurde in Abs. 5.3.1.1 aufgezeigt. Bisher im Modell nicht berücksichtigt wurde die Abhängigkeit des Festkörperdiffusionswiderstands vom (lokalen) Ladezustand. Diese ließe sich jedoch leicht über eine Lookup-Tabelle mit bei diskreten Ladezuständen bestimmten Diffusionswiderständen abbilden. Eine potentielle Modellerweiterung stellt die Berücksichtigung der Diffusion von Li-Spezies in den Elektrodenporen dar, die ähnlich wie die Festkörperdiffusion über eine Leitermodell-im-Leitermodell-Struktur implementiert werden könnte. Da eine solche Modellerweiterung den Berechnungsaufwand jedoch weiter vergrößert, müsste zunächst abgeschätzt werden, wie groß der zusätzliche Polarisationsanteil durch den Lithiumtransport im Elektrolyten ist. Zur Vorhersage des alterungsvarianten Polarisationsverhaltens könnte das vorliegende Modell außerdem mit der im Kapitel 4 entwickelten Alterungsdiagnostik gekoppelt werden. So könnte der Lithiumverlust durch Elektrolytzersetzung mit der Vergrößerung der SEI-Widerstände in den Elektrodenporen gekoppelt werden. Das entwickelte Modell bietet hier also die Möglichkeit, die in Kapitel 4 vorgeschlagene Kopplung von thermodynamischer und kinetischer Alterung auf eine räumlich aufgelöste Modellstruktur zu übertragen bzw. anzuwenden.

5.4 Bewertung und Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurden die in der Charakterisierung auf Elektrodenebene identifizierten Kenngrößen (Kapitel 3) und die zum Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen bei Überladung gewonnenen Erkenntnisse (Kapitel 4) verknüpft und zur Entwicklung echtzeitfähiger Methoden zur Detektion bzw. Prädiktion von Lithium-Metallabscheidung herangezogen. Der erste Teil von Kapitel 5 beschäftigte sich mit der indirekten Detektion von Metallabscheidung über das gestörte Relaxationsverhalten der Zelle im Überladungsfall. Dabei konnten die einschlägigen Effekte (Mischpotential, Plating-/Stripping-Plateau, Impedanzrückgang) erstmals sowohl auf Elektroden- als auch auf Zellebene beobachtet und durch das zeitvariante Verhältnis der Interkalations- bzw. Abscheidungsreaktion erklärt werden. Die Detektion des Mischpotentials über eine adaptierte differentielle Spannungsanalyse ermöglichte die Schätzung der metallisch abgeschiedenen Lithiummenge und der effektiven Abbaurate in der Relaxationsphase. Die auf der Zellrelaxation beruhende Detektionsmethode ist sensitiver als die Vergleichsmethode beruhend auf Stripping-Entladung und erlaubt prinzipiell die Detektion von Kleinstmengen abgeschiedenen Lithiummetalls ($< 3 \text{ mg}$). Darüber hinaus ist die Schätzung der abgeschiedenen Lithiummenge weniger fehleranfällig in Bezug die der Stripping-Entladung intrinsisch

überlagerten Deinterkalation. Damit stellt die Relaxationsmethode eine sinnvolle, auf einfache Art in Batteriemanagementsystemen einsetzbare Weiterentwicklung der bisher verfügbaren, indirekten Detektionsmethoden dar.

Der sich anschließende Abschnitt widmete sich der echtzeitfähigen Detektion bzw. Prädiktion von Lithium-Metallabscheidung über ein orts aufgelöstes, diskretes elektrochemisches Zellmodell. Dieses beruhte weitestgehend auf der seriellen Verschaltung der in Abs. 3.3.4 identifizierten Impedanzmodelle der Halbzellen unter Berücksichtigung der Anforderungen bei Simulation im Zeitbereich (z.B. Beschreibung des Ruhepotentials über ladungsgesteuerte Spannungsquellen, Approximation der Festkörperdiffusion durch diskrete Leitermodelle) und Parametrierung entsprechend der aktiven Oberfläche der Elektrodenporen. Bei Parametrierung des Modells basierend auf den in der Impedanzanalyse (Abs. 3.3.2) gewonnenen Transportparametern kann das Modell das gemessene Halbzellpotential präzise im Verhalten abbilden, was ein Hinweis darauf ist, dass die relevanten Verlustprozesse berücksichtigt und im Zellmodell physikalisch sinnhaft umgesetzt wurden. Die Teilmodelle beider Halbzellen lassen sich durch geeignete Skalierung auf die Zellebene übertragen. Damit kann das Modell die dynamischen Halbzellpotentiale auch ohne ein physikalisches Referenzpotential vorhersagen. Die Simulation des Überladungsfalls erfolgte durch Modellerweiterung des anodenseitigen Leitermodells um die den Interkalationspfaden parallel geschalteten Abscheidungspfade mit individueller Überspannungs- und Ruhepotentialcharakteristik. Erstere wurde durch die in symmetrischen Lithium-Lithium-Zellen bestimmte Abscheidungsstromdichte parametrisiert, wohingegen letztere das Verschwinden der differentiellen Kapazität der metallischen Phase bei nahezu vollständiger Ablösung berücksichtigte. Mithilfe der so erweiterten Modellstruktur war es möglich, die experimentell beobachteten Effekte (siehe oben) vollständig nachzuempfinden und das Alterungsverhalten abhängig vom applizierten Ladeprofil zu prognostizieren. Eine derartige, die Abscheidungscharakteristik von Graphitelektroden auf Basis eines physikalisch motivierten, jedoch echtzeitfähigen elektrochemischen Modells behandelnde Studie ist in der Literatur bisher einmalig. Die darin vorgestellten Ansätze zur Abstraktion komplexer elektrochemischer Modelle (z.B. der Poröse-Elektroden-Theorie) sind eine bedeutende Weiterentwicklung für die Simulation alterungs- und sicherheitskritischer Betriebszustände unter Echtzeitanforderungen.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Entwicklung physikalisch motivierter Identifikations- und Modellierungsansätze zur Beschreibung des dynamischen elektrochemischen Verhaltens bzw. des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Zellen auf Basis der elektrochemischen Charakteristik der Halbzellen. Die separate Betrachtung der elektrochemischen Prozesse in den Halbzellen ermöglicht dabei die räumliche und zeitliche Zuordnung der auf Vollzelebene beobachteten Spannungs- und Alterungseffekte zu bestimmten Zellkomponenten und Reaktionsorten in der Zelle. In Kapitel 3 wurde dazu zunächst eine Identifikationsroutine erarbeitet, mithilfe derer wichtige elektrochemische Kenngrößen der Halbzellen (Ruhepotentiale, elektrochemische Impedanz) zuverlässig bestimmt werden können. Die Routine beruht auf dem Rückbau der kommerziellen Zelle in Dreielektrodengehäusen mit individuell optimierten Zellstapeln und Referenzelektroden. Die in Kapitel 3 ermittelten Kenngrößen wurden in Kapitel 4 zur Entwicklung, Implementierung und Anwendung eines mechanistischen, thermodynamisch-kinetischen Alterungsmodells eingesetzt. Dieses ermöglicht die Diagnose und Prognose des Alterungszustands der kommerziellen Zelle auf Basis des Alterungsverhaltens der Halbzellen, sowie die Identifikation der dafür potentiell verantwortlichen Alterungsszenarien. In Kapitel 5 wurde das in den vorangegangenen Kapiteln identifizierte elektrochemische Verhalten der Halbzellen zur Detektion bzw. Prädiktion von Alterungsprozessen während des Zellbetriebs herangezogen. So konnte das charakteristische elektrochemische Verhalten von Graphitelektroden bei Überladung erstmals auf Elektroden- und Zelebene beobachtet und zur Entwicklung direkter bzw. indirekter Detektionsmethoden für die metallische Abscheidung von Lithium auf der Anodenoberfläche herangezogen werden. Im Einzelnen wurden in der vorliegenden Promotionsschrift folgende Ergebnisse erzielt:

1. Originaler Nachbau der untersuchten kommerziellen Rundzellen in Experimentalzellen zur Sicherstellung der Übertragbarkeit der identifizierten elektrochemischen Kenngrößen von Elektroden- auf Zelebene.
2. Quantifizierung des Einflusses des Elektroden- bzw. Zelldesigns (Hochleistung bzw. Hochenergie) und der Betriebsparameter (Ladezustand, Temperatur) auf das Ruhepotential- und Impedanzverhalten der Halbzellen.
3. Rekonstruktion der Impedanzcharakteristik der untersuchten kommerziellen Zellen basierend auf einem physikalisch motivierten, orts aufgelösten Impedanzmodell.

4. Einführung einer parametrischen Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten zur Synthese beliebiger Alterungsszenarien und deren Auswirkung auf das Impedanzverhalten der kommerziellen Zelle.
5. Physikalisch motivierte Korrelation der Lithium- bzw. Aktivmaterialverluste in den Halbzellen und der dadurch verursachten Impedanzerhöhung der Zelle im Laufe der Alterung.
6. Entwicklung des komplementären Spannungs- bzw. Impedanzrelaxationsverfahren zur indirekten Detektion und Quantifizierung von Lithium-Metallabscheidung in einem weiteren Betriebsbereich.
7. Echtzeitfähige Prädiktion und Quantifizierung von Lithium-Metallabscheidung über ein physikalisch konsistentes, diskretes elektrochemisches Zeitbereichsmodell.

Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden im Folgenden näher ausgeführt.

Identifikation auf Elektrodenenebene Für die Identifikation der elektrochemischen Kenngrößen der Halbzellen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein systematischer Rückbauansatz der untersuchten kommerziellen Zellen in Experimentalzellen mit Referenzelektrode verfolgt. Der Rückbau von extrahiertem Elektrodenmaterial in ein mit einer dritten, stromlos betriebenen Elektrode ausgestatteten Knopfzellgehäuse ermöglicht die fehlerarme, synchrone Identifikation der Halbzellpotentiale und -impedanzen. Zunächst wurde eine Zellöffnungs- und Präparationsroutine entwickelt, die eine schonende Extraktion und Vorbereitung der Elektroden für die elektrochemische bzw. thermische Charakterisierung garantiert. Daraufhin wurden unterschiedliche Experimentalzellkonfigurationen mit individuell optimierten Zellstapeln und Referenzelektroden entwickelt und mit besonderem Blick auf eine artefaktfreie, reproduzierbare Messung der Halbzellimpedanzen im verwendenden Präzisionszellgehäuse ausgelegt. Dabei wurden die individuellen Vorteile und Nachteile der verschiedenen Konfigurationen bzw. Referenzelektroden in Bezug auf die Messung bestimmter Kenngrößen erörtert und herausgestellt. In der Impedanzanalyse der extrahierten Elektroden wurden fortgeschrittene Analysemethoden wie die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und ein adaptiertes Puls-Fitting-Verfahren kombiniert, um ein vollständiges Bild der ratenlimitierenden elektrochemischen Prozesse in den Halbzellen zu bekommen. Das vorgeschlagene Zeitbereichsverfahren modifiziert das aus Literatur bekannte Verfahren um die Voridentifikation der hochfrequenten Impedanzanteile über die monofrequente EIS, die in diesem Frequenzbereich ein hohes intrinsischer Signal-zu-Rauschverhältnis bzw. Rauschunterdrückung besitzt. Gleichzeitig stellt das neue Verfahren geringere Ansprüche in Bezug auf die Form des Anregungssignals und Samplingrate und ist damit auch mit einfacher Messtechnik realisierbar. In der Untersuchung der gemessenen Halbzellspektren mittels DRT wurde sowohl auf die Abhängigkeit der in der Verteilungsfunktion identifizierten Merkmale von der Umgebungstemperatur, als auch vom Lithiierungsgrad der Halbzellen eingegangen und auf die Abhängigkeit der unterliegenden

elektrochemischen Prozesse von diesen beiden Parametern zurückgeführt. Dabei konnte herausgestellt werden, dass die anodische Halbzellimpedanz der untersuchten kommerziellen Zelle deutlich sensibler auf Temperatur- und Ladezustandsänderungen reagiert als die kathodische. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass die Impedanzcharakteristik der untersuchten Graphitelektrode signifikant von der Sekundärstruktur der Elektrode (Porosität und Tortuosität des Porenvolumens) abhängt. Dies wurde durch Fit des gemessenen Spektrums an ein eindimensionales, 1-Pfad-Leitermodell gezeigt, bei dem sich der Einfluss der Sekundärstruktur in Form zusätzlicher, sich an den Ladungstransferprozess in Richtung höherer Frequenzen anschließenden Impedanzanteile bemerkbar macht. Im Vergleich der untersuchten Elektroden konnte die Ausprägung dieser Anteile über eine REM-Untersuchung der Elektroden plausibilisiert werden, die einen guten Anhaltspunkt für Strukturparameter wie durchschnittliche Partikelgröße und -anordnung sowie Porenradien bietet. Die kombinierte Frequenz- und Zeitbereichsanalyse führte schließlich zur Entwicklung physikalisch motivierter Impedanzmodelle beider Halbzellen und der Quantifizierung der Modellparameter durch Parameteranpassung im Frequenzbereich. Im Bereich der thermischen Charakterisierung wurde das in der Literatur weitläufig verwendete potentiometrische Verfahren zur Bestimmung der reversiblen Wärmerterme für die Anwendung auf kommerzielles Elektrodenmaterial optimiert. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Minimierung der Relaxationszeiten zwischen den Temperaturschritten unter Ausschluss einer Verfälschung der bestimmten Entropiekennwerte. Dazu wurde ein in der Literatur vorgeschlagenes Gütemaß zur Bewertung der Eingeschwungenheit der Zellspannung auf die auf Elektrodenoberfläche gemessenen Halbzellpotentiale angewendet. Damit konnte ein optimiertes Prüfprotokoll vorgeschlagen werden, das einen optimalen Kompromiss zwischen Zuverlässigkeit der bestimmten Entropieänderung und Selbstentladung bzw. Alterung der Experimentalzelle darstellt.

Zusammenfassend gestattet die entwickelte Identifikationsroutine auf Elektrodenoberfläche eine vollständige, präzise und auf andere Zelltypen übertragbare Untersuchung der elektrochemischen und thermischen Eigenschaften von Elektroden aus kommerziellen Zellen. In Kombination mit den entwickelten Identifikationsmethoden (Verteilung der Relaxationszeiten, Puls-Fitting) lassen sich die wesentlichen elektrochemischen Kenngrößen der Halbzellen (Ruhepotentiale, Austauschstromdichten, Diffusionskonstanten, etc.) reproduzierbar bestimmen und die elektrochemischen Prozesse in der Zelle den Halbzellen räumlich wie zeitlich zuordnen. Wie in späteren Kapiteln der Arbeit aufgezeigt wird, sind die bestimmten Kenngrößen bzw. Parameter valide und stellen eine unverzichtbare Datenbasis für die Entwicklung elektrochemischer (Alterungs-)Modelle basierend auf Halbzellpotentialen dar.

Modellgestützte Diagnose von Alterungseffekten Im Bereich der Alterungsdiagnostik wurde ein aus der Literatur bekanntes, mechanistisches Alterungsmodell aufgegriffen und für die Anwendung auf die untersuchten Zellformate parametrisiert. Die Parametrisierung umfasste die Bestimmung der Elektrodenbalancierung durch Skalierung der auf Elektrodenoberfläche gemessenen spezifischen Kapazitäten der einzelnen Elektroden. Dabei wurden die markantesten Un-

terschiede der Elektrodenbalancierung unterschiedlicher Zelldesigns herausgestellt und über den abhängig von der aktiven Oberfläche der jeweiligen Graphitelektrode zu erwartenden Lithiumverlust in der Zellformierung erklärt. Das auf der ermittelten Elektrodenbalancierung aufbauende Alterungsmodell basierte auf der Prädiktion des alterungsvarianten Leerlaufspannungsverhaltens der kommerziellen Zelle in Folge von Lithium- und Aktivmaterialverlusten im Laufe des Lebenszyklus'. Diese Verluste werden im entwickelten Modell über die synthetische Anpassung der unterliegenden Ruhepotentialkennlinien der Halbzellen abgebildet. Aus deren Überlagerung lässt sich die Leerlaufspannungskennlinie der gealterten Vollzelle zu einem beliebigen Alterungszustand ableiten. Der Abgleich der Leerlaufspannungskennlinie der kommerziellen Zelle mit den synthetisch gealterten Halbzellkennlinien erfolgte dabei in inkrementeller Darstellung, da in dieser die charakteristischen Phasenübergänge der Halbzellen deutlicher hervortreten. Die Alterungsmoden Verlust von zyklisierbarem Lithium und Aktivmaterialverlust wurden um eine physikalisch motivierte Beschreibung der ladezustandsabhängigen Elektrodenalterung ergänzt, die den experimentell beobachteten, graduellen Kapazitätsverlust in Richtung Ladeschluss der jeweiligen Halbzelle abbildet. Für die Analyse des kinetischen Alterungsverhaltens wurde zunächst ein impedanzbasiertes Zellmodell entwickelt, dass die Abhängigkeit der Impedanzcharakteristik von typischen Rundzellen von der Stromdichteverteilung im spiralförmig gewundenen Elektrodenwickel beschreibt. Die Entwicklung des Modells wurde durch die Beobachtung motiviert, dass die Impedanzcharakteristik der untersuchten Zellen eine gegenüber den Impedanzmessungen auf Elektrodenenebene signifikante Überlagerung mit resistiv-induktiven Verlustanteilen aufweist, die durch die elektrochemischen Verlustprozesse in der Zelle alleine nicht erklärt werden kann. Diese zusätzlichen Verlustanteile auf Zellebene konnten mithilfe des makroskopischen Zellmodells erstmals der durch die Ableitergeometrie bedingten, verteilten Elektronen- bzw. Ionenleitung in der Zelle zugeschrieben werden. Das darauf aufbauende Alterungsmodell basierte auf der Vorhersage des sich im Laufe der Zellalterung verändernden Impedanzverhaltens der kommerziellen Zelle durch synthetische Alterung der dem Zellmodell unterliegenden Halbzellimpedanzen. Dazu wurde eine parametrische Darstellung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten vorgeschlagen und implementiert, die die sich im Laufe der Alterung verändernde Grenzflächenimpedanz der Halbzellen durch die synthetische Vergrößerung, Aufweitung oder Verschiebung der Peaks in der jeweiligen Verteilungsfunktion abbildet. Dabei konnte eine Vergrößerung der Peakamplitude als reine Widerstandserhöhung des entsprechenden Prozesses gedeutet werden, wohingegen eine Aufweitung auf eine inhomogene Alterung der Grenzfläche hindeutete. Die Veränderung der Peakposition wurde unter Annahme einer alterungsinvarianten Doppelschichtkapazität auf eine Zeitkonstantenänderung des jeweiligen Prozesses zurückgeführt. Die Kopplung des makroskopischen Zellmodells und des Alterungsmodells basierend auf der parametrischen Verteilung gestattet damit grundsätzlich die Vorhersage der Impedanzänderung kommerzieller Zellen für beliebige Alterungsszenarien, ohne dabei jedoch von der Kenntnis der unterliegenden elektrochemischen Prozesse auf Elektrodenenebene abhängig zu sein. Werden dem Verfahren hingegen zusätzliche Vorkenntnisse über die elektrochemischen Prozesse zur Seite gestellt, kann das

veränderte Impedanzverhalten auf die Veränderung einzelner, halbzellassoziierter Prozesse wie dem Ladungstransfer oder der Migration von Li-Spezies durch Deckschichten zurückgeführt werden. So konnte erstmals eindeutig belegt werden, dass die kinetische Alterung von kommerziellen Zellen mit Schichtoxid- bzw. Spinell-Kathoden im Hochtemperaturbetrieb auf die Erhöhung des kathodischen Ladungstransferwiderstands zurückzuführen ist. Die gewonnenen Erkenntnisse zur thermodynamischen bzw. kinetischen Alterung wurden abschließend zur Entwicklung eines reduzierten, gekoppelten Alterungsmodells zusammengeführt, das die Lithium- und Aktivmaterialverluste in beiden Halbzellen in Kontext zu den beobachteten Impedanzveränderungen setzt. Dabei konnte basierend auf der Abhängigkeit der dominanten elektrochemischen Prozesse von Parametern wie der spezifischen ionischen Leitfähigkeit oder der Elektrodenfläche herausgestellt werden, dass Lithiumverluste zu einer Widerstandserhöhung im Elektrolytvolumen führen, wohingegen Aktivmaterialverluste zur Erhöhung der Grenzflächen- und Festkörperdiffusionsimpedanz beitragen. Das gekoppelte Modell wurde auf ein aus der Literatur bekanntes Alterungsszenario angewendet, in dem der graduelle Rückgang des Kapazitätsverlustes über der Zyklenzahl durch das Zusammenspiel der Stöchiometrieänderung der Halbzellen und dem Innenwiderstandsanstieg der Graphithalbzelle erklärt werden konnte.

Das vorgestellte, gekoppelte Alterungsmodell stellt eine konsequente Weiterentwicklung der bisher verfügbaren Methoden zum Zweck einer physikalisch fundierten, jedoch mathematisch einfachen Beschreibung des Alterungsverhaltens von Batteriezellen basierend auf dem individuellen Alterungsverhalten der Halbzellen dar. Es qualifiziert sich damit insbesondere für die Anwendung in Batteriemanagementsystemen, da es trotz seiner Einfachheit eine deutliche tiefer reichende Diagnose des Alterungszustands von Batteriezellen und die Zuordnung der Alterungseffekte zu bestimmten Zellkomponenten und Reaktionsorten ermöglicht.

Verfahren zur Operando-Detektion von Alterungsprozessen Um die Alterungseffekte in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen nicht ausschließlich retrospektiv, sondern zum Zeitpunkt des Auftretens bewerten zu können, wurden im letzten Kapitel der Arbeit verschiedene Verfahren zur zerstörungsfreien, echtzeitfähigen Detektion und Quantifizierung von Alterungsprozessen während des Zellbetriebs entwickelt. Dabei lag der Fokus auf der Detektion bzw. Prädiktion von Lithium-Metallabscheidung, die bereits im Vorkapitel als schwerwiegender Alterungsprozess gekennzeichnet worden ist. Die entwickelten Detektions- bzw. Prädiktionsverfahren können in indirekte bzw. direkte Verfahren eingeteilt werden. Erstere machen den Abscheidungs Vorgang an der gestörten Spannungscharakteristik der negativen Halbzelle in Relaxation nach erfolgter Abscheidung fest, wohingegen letztere das Auftreten von Metallabscheidung durch die Vorhersage des anodischen Halbzellpotentials bzw. das Erreichen des Plating-Kriteriums über ein geeignetes elektrochemisches Modell prädictieren.

Zur indirekten Detektion von Metallabscheidung wurde ein Verfahren entwickelt, dass das durch die Abscheidung bedingte Mischpotential über eine angepasste differentielle Spannungsanalyse des Spannungsverlaufs der Vollzelle in Relaxation detektiert. Dazu wurde das cha-

rakteristische Potentialverhalten von Graphitelektroden im Überladedefall zunächst auf Elektrodenoberfläche voridentifiziert und die einschlägigen Effekte (Plating- bzw. Stripping-Plateau) benannt. Zur Quantifizierung der Auflösungsdynamik und der Menge des im vorherigen Ladeschritt abgeschiedenen Lithiums wurde die geläufige differentielle Spannungsanalyse für die Anwendung auf im Leerlauf gemessene Spannungsprofile ohne Netto-Stromfluss angepasst. Ähnlich wie die klassische Spannungsanalyse ermöglicht die angepasste die Detektion und Nachführung des Mischpotentials über die dadurch im differentiellen Spannungsprofil hervorgerufenen lokalen Minima (Halbzelle) bzw. Maxima (Vollzelle). Dass diese sowohl auf Elektroden- als auch auf Zellebene zu beobachten waren, ist ein Beweis für die Übertragbarkeit der entwickelten Detektionsmethode auf die Zellebene. Im Gegensatz zur Detektion in der Stripping-Entladung entstehen bei der Detektion in Relaxation keine Nachteile durch überlagerte chemische Interkalation oder Deinterkalation, die eine Unter- bzw. Überschätzung der metallisch abgeschiedenen Lithiummenge bedingen können. Darüber hinaus lassen sich in Relaxation auch Kleinstmengen metallischen Lithiums detektieren, was ein Hinweis für die hohe Sensitivität des entwickelten Verfahrens ist. Allerdings ist dafür auch ein Mindestladeumsatz im vorangehenden Ladeschritt nötig (in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen $\geq 20\%$ der nominellen Zellkapazität). Dies ist jedoch der Zellauslegung der untersuchten Hochleistungszelle geschuldet, die bewirkt, dass die identifizierten Effekte nur bei sehr niedrigen Umgebungstemperaturen und verhältnismäßig großen Ladedurchsätzen zutage treten. Für vergleichbare Hochenergiezellen treten die charakteristischen Spannungseffekte bereits bei deutlichen höheren Temperaturen auf. Deshalb ist das Verfahren insbesondere für Fahrzeugbatterien eine ernsthafte Alternative zu aufwendigen modellbasierten Vorhersagen. Die Detektion der Metallabscheidung in Relaxation bietet die Möglichkeit einer komplementären Analyse über die Messung der Zellimpedanz. Deren zeitlicher Amplitudenverlauf im Frequenzbereich der anodischen Ladungstransferreaktion konnte mit der Dynamik der Spannungsrelaxation korreliert werden. Die beobachtete reversible Schrumpfung des Ladungstransferwiderstands konnte dabei über den zusätzlichen Strompfad der Abscheidungsreaktion durch die anodenseitige Elektroden-/Elektrolytgrenzfläche erklärt werden. Die durch die Abscheidung hervorgerufene Überspannung korreliert mit dem Bedeckungsverhältnis der metallischen Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche bzw. in den Elektrodenporen. Demnach bedingt der Abbau der metallischen Schicht in Relaxation die reversible Erholung der Zellimpedanz. Die Detektion der Metallabscheidung über die Dynamik der Zellimpedanz in Relaxation stellt somit eine zur Spannungsrelaxation komplementäre Detektionsmethode dar. Bei Messung der Zellimpedanz im Zeitbereich lässt sich die impedanzbasierte Methode potentiell mit vertretbarem Aufwand in Batteriemanagementsystemen realisieren.

Um der indirekten Detektion der Lithium-Metallabscheidung in Relaxation ein direktes, prädiktives Verfahren zu Seite zu stellen, wurde im zweiten Teil des Kapitels ein orts aufgelöstes elektrochemisches Modell entwickelt und auf Elektroden- bzw. Zellebene validiert. Das Modell beruht auf der Abbildung der in der Impedanzanalyse auf Elektrodenoberfläche identifizierten, ratenlimitierenden Prozesse über eine diskrete Leitermodell-im-Leitermodell-Struktur. Dabei

bildet das äußere Leitermodell die Verteilung der Li-Spezies in der Porenstruktur der Elektrode und das innere die Verteilung innerhalb einer repräsentativen Aktivmaterialschicht ab. Bei Parametrierung des Modells über die in der Impedanzanalyse bestimmten Migrations-, Ladungstransfer- und Diffusionswiderstände kann das Modell das Überspannungsverhalten der Zelle bei Simulation im Knopfzellmaßstab nahezu vollständig abbilden. Um das dynamische Spannungsverhalten der Halbzellen auch auf Zellebene simulieren zu können, wurde eine Skalierungsvorschrift für die Elektrodenkapazitäten, Widerstände und Austauschströme der einzelnen Interkalationspfade entsprechend des Volumenverhältnisses des jeweiligen Elektrodensegments auf Experimental- bzw. Vollzellebene entwickelt und validiert. Unter Verwendung der skalierten Modellparameter konnte das Überspannungsverhalten der kommerziellen Zelle exemplarisch für ein Puls-ladeprofil ohne zusätzliche Parameteranpassungen nachempfunden werden. Damit ist es mit dem entwickelten Modell prinzipiell möglich, die dynamischen Halbzellpotentiale während Ladung/Entladung auf Zellebene ohne das Vorhandensein eines physikalischen Referenzpotentials vorherzusagen. Dies stellt eine beträchtliche Erweiterung bisheriger, typischerweise in BMS eingesetzten Zellmodelle dar, da das Potentialverhalten der Anode nun getrennt von dem der Kathode überwacht werden kann.

Um das Potentialverhalten der anodischen Halbzelle im Überladungsfall physikalisch konsistent abzubilden, wurde das Modell um die Reaktionskinetik der Abscheidungsreaktion erweitert. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Austauschstroms der Abscheidungs-/Auflösungsreaktion vom Bedeckungsgrad des jeweiligen Partikelsegments angenommen. Die thermodynamische Forderung nach Nicht-Verschwinden der metallischen Phase wurde über das Verschwinden der differentiellen Kapazität bei Ladezuständen nahe null berücksichtigt. Die so erweiterte Modellstruktur kann die experimentell beobachteten Effekte (Plating-Plateau, Stripping-Plateau) vollständig abbilden und ermöglicht darüber hinaus die ortssensitive Bestimmung der metallisch abgeschiedenen Lithiummenge in den Elektrodenporen der Graphitelektrode. Dieses Modellmerkmal wurde abschließend dazu verwendet, den Kapazitätsverlust bei wiederholter Ladung der Zelle mit unterschiedlichen Ladeabbruchkriterien zu prognostizieren. Das Modell macht dabei erstaunlich präzise, mit Literaturdaten in Einklang stehende Vorhersagen über den zu erwartenden Kapazitätsverlust über der Zyklenzahl. Damit kann das bestehende Modell nicht nur diagnostisch (Detektion von Metallabscheidung), sondern auch prognostisch (Alterung in Folge von Metallabscheidung) eingesetzt werden. Aufgrund seiner mathematischen Einfachheit qualifiziert es sich für die Anwendung in Batteriemanagementsystemen, z.B. in modellbasierten Onboard-Laderegeln oder zur passiven Spannungsüberwachung der Zellen im Batteriepack.

Literaturverzeichnis

- [1] Nationale Plattform Elektromobilität. *Vision 2020*. URL: <http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/hintergrund/die-vision-2020/>.
- [2] ZSW Baden-Württemberg. *Datenservice zur Elektromobilität*. URL: <https://www.zsw-bw.de/mediathek/datenservice.html>.
- [3] M. Ender. „Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [4] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. u. aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [5] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák. „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. *Advanced Materials* 10.10 (1998), S. 725–763. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<{\textless}725::AID-ADMA725{>}3.0.CO;2-Z.
- [6] T. Ohzuku und R. J. Brodd. „An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 449–456. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.
- [7] W.-J. Zhang. „Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review“. *Journal of Power Sources* 196.6 (2011), S. 2962–2970. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough. „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (1997), S. 1188. DOI: 10.1149/1.1837571.
- [9] P. Prosini. „Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄“. *Solid State Ionics* 148.1-2 (2002), S. 45–51. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00134-0.
- [10] N. Meethong, Y.-H. Kao, W. C. Carter und Y.-M. Chiang. „Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries †“. *Chemistry of Materials* 22.3 (2010), S. 1088–1097. DOI: 10.1021/cm902118m.
- [11] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang und J. B. Goodenough. „Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries“. *Energy Environ. Sci.* 4.2 (2011), S. 269–284. DOI: 10.1039/C0EE00029A.

- [12] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar und B. Ellis. „On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures)“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 10.2 (2007), A40. DOI: 10.1149/1.2403974.
- [13] T. Ohzuku. „Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 137.3 (1990), S. 769. DOI: 10.1149/1.2086552.
- [14] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi und L. Liu. „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 91–100. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- [15] A. Klein, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Synergetic effects of LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO₄–LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄ blend electrodes“. *Journal of Power Sources* 309 (2016), S. 169–177. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.093.
- [16] Z. Lu, D. D. MacNeil und J. R. Dahn. „Layered Cathode Materials Li[Ni_xLi_(1/3–2x/3)Mn_(2/3–x/3)]O₂ for Lithium-Ion Batteries“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4.11 (2001), A191. DOI: 10.1149/1.1407994.
- [17] B. Ammundsen und J. Paulsen. „Novel Lithium-Ion Cathode Materials Based on Layered Manganese Oxides“. *Advanced Materials* 13.12-13 (2001), S. 943–956. DOI: 10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<{\textless}943::AID-ADMA943>3.0.CO;2-J.
- [18] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman und J. B. Goodenough. „Li_xCoO₂ (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density“. *Materials Research Bulletin* 15.6 (1980), S. 783–789. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [19] A. Jossen und W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen: 36 Tabellen*. 1. Aufl. Untermeitingen: Reichardt, 2006.
- [20] J. S. Weaving, F. Coowar, D. A. Teagle, J. Cullen, V. Dass, P. Bindin, R. Green und W. J. Macklin. „Development of high energy density Li-ion batteries based on LiNi_{1–x–y}CoxAl_yO₂“. *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 733–735. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00700-5.
- [21] S.-H. Kang, W.-S. Yoon, K.-W. Nam, X.-Q. Yang und D. P. Abraham. „Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries“. *Journal of Materials Science* 43.14 (2008), S. 4701–4706. DOI: 10.1007/s10853-007-2355-6.
- [22] H. J. Bang, H. Joachin, H. Yang, K. Amine und J. Prakash. „Contribution of the Structural Changes of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 153.4 (2006), A731. DOI: 10.1149/1.2171828.
- [23] J. Illig. „Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

-
- [24] Y. P. Wu, E. Rahm und R. Holze. „Carbon anode materials for lithium ion batteries“. *Journal of Power Sources* 114.2 (2003), S. 228–236. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00596-7.
- [25] T. Ohzuku. „Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 140.9 (1993), S. 2490. DOI: 10.1149/1.2220849.
- [26] D. Aurbach. „Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides“. *Journal of The Electrochemical Society* 145.9 (1998), S. 3024. DOI: 10.1149/1.1838758.
- [27] C. Daniel und J. O. Besenhard. *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. DOI: 10.1002/9783527637188.
- [28] T. Ohzuku, N. Matoba und K. Sawai. „Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry“. *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 73–77. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00590-0.
- [29] J. R. Dahn. „Phase diagram of Li_xC_6 “. *Phys. Rev. B* 44.17 (1991), S. 9170–9177. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [30] S. S. Zhang. „A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 162.2 (2006), S. 1379–1394. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [31] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt und U. Heider. „On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries“. *Electrochimica Acta* 47.9 (2002), S. 1423–1439. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00858-1.
- [32] M. Schönleber. „Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [33] E. Peled. „The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model“. *Journal of The Electrochemical Society* 126.12 (1979), S. 2047. DOI: 10.1149/1.2128859.
- [34] S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen und T. R. Jow. „Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4.12 (2001), A206. DOI: 10.1149/1.1414946.
- [35] K. Edström, M. Herstedt und D. P. Abraham. „A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 153.2 (2006), S. 380–384. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.

- [36] M. Lu, H. Cheng und Y. Yang. „A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells“. *Electrochimica Acta* 53.9 (2008), S. 3539–3546. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.062.
- [37] P. Verma, P. Maire und P. Novák. „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries“. *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), S. 6332–6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [38] V. A. Agubra und J. W. Fergus. „The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode“. *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [39] D. Aurbach. „A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions“. *Solid State Ionics* 148.3-4 (2002), S. 405–416. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- [40] F. Single, B. Horstmann und A. Latz. „Dynamics and morphology of solid electrolyte interphase (SEI)“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18.27 (2016), S. 17810–17814. DOI: 10.1039/c6cp02816k.
- [41] S. S. Zhang. „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 164.1 (2007), S. 351–364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [42] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall und H. A. Gasteiger. „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1373–A1387. DOI: 10.1149/2.1141607jes.
- [43] Gelifesciences. *Whatman Glasfaserseparatoren*. URL: <https://www.gelifesciences.com/>.
- [44] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [45] V. S. Bagockii. *Fundamentals of electrochemistry*. 2. ed. The Electrochemical Society series. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2006. DOI: 10.1002/047174199X. URL: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10305159>.
- [46] J. S. Newman, K. E. Thomas-Alyea und K. E. T. Alyea. *Electrochemical systems*. 3. ed. Electrochemical Society series. New York NY u.a.: Wiley, 2004.
- [47] P. Arora, R. E. White und M. Doyle. „Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 145.10 (1998), S. 3647. DOI: 10.1149/1.1838857.
- [48] G. Sarre, P. Blanchard und M. Broussely. „Aging of lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 127.1-2 (2004), S. 65–71. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.008.

- [49] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [50] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev und R. J. Staniewicz. „Main aging mechanisms in Li ion batteries“. *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 90–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [51] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard und D. Riu. „A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications“. *Journal of Power Sources* 241 (2013), S. 680–689. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [52] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und J. Garche. „Aging mechanisms of lithium cathode materials“. *Journal of Power Sources* 127.1-2 (2004), S. 58–64. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [53] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis und D. Kovacheva. „Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), S. 491–499. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.
- [54] G.-A. Nazri und G. Pistoia, Hrsg. *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2003. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-92675-9>.
- [55] J. Choi und A. Manthiram. „Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 152.9 (2005), A1714. DOI: 10.1149/1.1954927.
- [56] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess und W. Jaegermann. „Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches“. *Materials Science and Engineering: B* 192 (2015), S. 3–25. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.11.014.
- [57] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau und D. Aurbach. „Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2016), A6220–A6228. DOI: 10.1149/2.0351701jes.
- [58] K. Edström, T. Gustafsson und J. O. Thomas. „The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery“. *Electrochimica Acta* 50.2-3 (2004), S. 397–403. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [59] N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell und J.-H. Kim. „Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries“. *The Journal of Physical Chemistry C* 117.31 (2013), S. 15947–15957. DOI: 10.1021/jp405158m.

- [60] W. Choi und A. Manthiram. „Comparison of Metal Ion Dissolutions from Lithium Ion Battery Cathodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 153.9 (2006), A1760. DOI: 10.1149/1.2219710.
- [61] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob und D. P. Abraham. „Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells“. *Journal of the Electrochemical Society* 164.2 (2017), A389–A399. DOI: 10.1149/2.1111702jes.
- [62] V. Agubra und J. Fergus. „Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms“. *Materials* 6.4 (2013), S. 1310–1325. DOI: 10.3390/ma6041310.
- [63] H. Ekstrom und G. Lindbergh. „A Model for Predicting Capacity Fade due to SEI Formation in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell“. *Journal of the Electrochemical Society* 162.6 (2015), A1003–A1007. DOI: 10.1149/2.0641506jes.
- [64] F. Single, B. Horstmann und A. Latz. „Revealing SEI Morphology: In-Depth Analysis of a Modeling Approach“. *Journal of the Electrochemical Society* 164.11 (2017), E3132–E3145. DOI: 10.1149/2.0121711jes.
- [65] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler und J. Zhang. „A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries“. *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 168–182. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [66] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan und R. Kostecki. „Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation“. *Journal of Power Sources* 195.11 (2010), S. 3655–3660. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [67] L. Mickelson, H. Castro, E. Switzer und C. Friesen. „Bulk Stress Evolution during Intercalation of Lithium in Graphite“. *Journal of the Electrochemical Society* 161.14 (2014), A2121–A2127. DOI: 10.1149/2.0591414jes.
- [68] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique und S. Raël. „Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling“. *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 208–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [69] P. Arora. „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 146.10 (1999), S. 3543. DOI: 10.1149/1.1392512.
- [70] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez und S. Surampudi. „Performance characteristics of lithium ion cells at low temperatures“. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* 17.12 (2002), S. 16–20. DOI: 10.1109/MAES.2002.1145732.
- [71] M. Tang, P. Albertus und J. Newman. „Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging“. *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), A390. DOI: 10.1149/1.3095513.

- [72] R. V. Bugga und M. C. Smart. „Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells“. *216th ECS Meeting*. ECS Transactions. ECS, 2010, S. 241–252. DOI: 10.1149/1.3393860.
- [73] M. C. Smart und B. V. Ratnakumar. „Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 158.4 (2011), A379. DOI: 10.1149/1.3544439.
- [74] R. D. Perkins, A. V. Randall, X. Zhang und G. L. Plett. „Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge“. *Journal of Power Sources* 209 (2012), S. 318–325. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.003.
- [75] L. Tan, L. Zhang, Q. Sun, M. Shen, Q. Qu und H. Zheng. „Capacity loss induced by lithium deposition at graphite anode for LiFePO₄/graphite cell cycling at different temperatures“. *Electrochimica Acta* 111 (2013), S. 802–808. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.074.
- [76] M. Petzl und M. A. Danzer. „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 80–87. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.060.
- [77] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz und K. Dietmayer. „Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application“. *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 268–276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.101.
- [78] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier und W. G. Bessler. „Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior“. *Journal of Power Sources* 252 (2014), S. 305–316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.022.
- [79] A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, O. Dolotko und H. Ehrenberg. „Low-temperature performance of Li-ion batteries: The behavior of lithiated graphite“. *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 235–240. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.008.
- [80] M. Petzl, M. Kasper und M. A. Danzer. „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“. *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [81] S. Hein und A. Latz. „Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries“. *Electrochimica Acta* (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.220.
- [82] V. Srinivasan und J. Newman. „Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄[sub 4] Electrode“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.3 (2006), A110. DOI: 10.1149/1.2159299.
- [83] Y. Zhu und C. Wang. „Strain accommodation and potential hysteresis of LiFePO₄ cathodes during lithium ion insertion/extraction“. *Journal of Power Sources* 196.3 (2011), S. 1442–1448. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.008.

- [84] J. R. Croy, K. G. Gallagher, M. Balasubramanian, Z. Chen, Y. Ren, D. Kim, S.-H. Kang, D. W. Dees und M. M. Thackeray. „Examining Hysteresis in Composite x Li₂MnO₃ · (1– x)LiMO₂ Cathode Structures“. *The Journal of Physical Chemistry C* 117.13 (2013), S. 6525–6536. DOI: 10.1021/jp312658q.
- [85] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon und M. Gaberscek. „The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries“. *Nature materials* 9.5 (2010), S. 448–453. DOI: 10.1038/nmat2730.
- [86] M. A. Roscher und D. U. Sauer. „Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO₄-based lithium ion secondary batteries“. *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), S. 331–336. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.098.
- [87] G. Plett. *Battery Management Systems, Volume I*. Norwood: Artech House, 2015. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4821261>.
- [88] W. Lu und J. Prakash. „In Situ Measurements of Heat Generation in a Li/Mesocarbon Microbead Half-Cell“. *Journal of the Electrochemical Society* 150.3 (2003), A262–A266. DOI: 10.1149/1.1541672.
- [89] Y. Reynier, R. Yazami und B. Fultz. „The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite“. *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 850–855. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00285-4.
- [90] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette und C. Delacourt. „Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery“. *Journal of Power Sources* 195.9 (2010), S. 2961–2968. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.105.
- [91] E. Barsoukov, J. H. Jang und H. Lee. „Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries using heat-pulse response analysis“. *Journal of Power Sources* 109.2 (2002), S. 313–320. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00080-0.
- [92] J. P. Schmidt, D. Manka, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée. „Investigation of the thermal properties of a Li-ion pouch-cell by electrothermal impedance spectroscopy“. *Journal of Power Sources* 196.19 (2011), S. 8140–8146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.047.
- [93] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen und B. Bäker. „Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of high power battery cells“. *Journal of Power Sources* 223 (2013), S. 259–267. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.144.
- [94] P. Keil, K. Rumpf und A. Jossen. „Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries with an IR temperature sensor system“. *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, S. 1–11. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914935.
- [95] J. P. Schmidt, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells: DS via electrothermal impedance spectroscopy“. *Electrochimica Acta* 137 (2014), S. 311–319. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.153.

-
- [96] E. Barsoukov und J. R. Macdonald, Hrsg. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. Second edition. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, 2005. DOI: 10.1002/0471716243.
- [97] T. Osaka, D. Mukoyama und H. Nara. „Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy“. *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2529–A2537. DOI: 10.1149/2.0141514jes.
- [98] J. Dambrowski. „Validation of Impedance-Data and of Impedance-Based Modeling Approach of Electrochemical Cells by Means of Mathematical System Theory“. *39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society* (2013), S. 1–7.
- [99] H. A. Kramers. „Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen“. *Phys. Z* 30 (1929), S. 522–523.
- [100] R. d. L. Kronig. „Dispersionstheorie im Röntgengebiet“. *Physikalische Zeitschrift* 30 (1929), S. 521–522.
- [101] B. BOUKAMP. „Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry“. *Solid State Ionics* 62.1-2 (1993), S. 131–141. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90261-Z.
- [102] B. A. Boukamp. „Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances“. *Solid State Ionics* 169.1-4 (2004), S. 65–73. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.07.002.
- [103] P. Agarwal, M. E. Orazem und L. H. Garcia-Rubio. „Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy III . Evaluation of Consistency with the Kramers–Kronig Relations“. *Journal of The Electrochemical Society* 142.12 (1995), S. 4159–4168. DOI: 10.1149/1.2048479.
- [104] P. Agarwal, M. E. Orazem und L. H. Garcia-Rubio. „Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy I . Demonstration of Applicability“. *Journal of The Electrochemical Society* 139.7 (1992), S. 1917–1927. DOI: 10.1149/1.2069522.
- [105] B. A. Boukamp. „A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation“. *Journal of The Electrochemical Society* 142.6 (1995), S. 1885. DOI: 10.1149/1.2044210.
- [106] M. Schönleber, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée. „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“. *Electrochimica Acta* 131 (2014), S. 20–27. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [107] F. Dion und A. Lasia. „The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.1 (1999), S. 28–37. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00334-4.

- [108] B. A. Boukamp und A. Rolle. „Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics“. *Solid State Ionics* 302 (2017), S. 12–18. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.10.009.
- [109] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel und E. Ivers-Tiffée. „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“. *Journal of Applied Electrochemistry* 32.8 (2002), S. 875–882. DOI: 10.1023/A:1020599525160.
- [110] B. A. Boukamp. „Fourier transform distribution function of relaxation times; application and limitations“. *Electrochimica Acta* 154 (2015), S. 35–46. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.059.
- [111] D. Calvetti, S. Morigi, L. Reichel und F. Sgallari. „Tikhonov regularization and the L-curve for large discrete ill-posed problems“. *Journal of Computational and Applied Mathematics* 123.1-2 (2000), S. 423–446. DOI: 10.1016/S0377-0427(00)00414-3.
- [112] J. Honerkamp und J. Weese. „Tikhonovs regularization method for ill-posed problems“. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 2.1 (1990), S. 17–30. DOI: 10.1007/BF01170953.
- [113] A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov und A. G. Yagola. *Numerical methods for the solution of ill-posed problems*. Bd. 328. Springer Science & Business Media, 2013.
- [114] J. Weese. „A reliable and fast method for the solution of Fredhol integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization“. *Computer Physics Communications* 69.1 (1992), S. 99–111. DOI: 10.1016/0010-4655(92)90132-I.
- [115] J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Pulse-fitting – A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 315 (2016), S. 316–323. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.026.
- [116] D. Klotz, M. Schönleber, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data“. *Electrochimica Acta* 56.24 (2011), S. 8763–8769. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.096.
- [117] J. Newman und W. Tiedemann. „Porous-electrode theory with battery applications“. *AIChE Journal* 21.1 (1975), S. 25–41. DOI: 10.1002/aic.690210103.
- [118] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman. „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (1993), S. 1526. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [119] M. Ender. „An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes“. *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 572–580. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.098.

- [120] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot und F. Huet. „Simplified Electrochemical and Thermal Model of LiFePO₄-Graphite Li-Ion Batteries for Fast Charge Applications“. *Journal of the Electrochemical Society* 159.9 (2012), A1508–A1519. DOI: 10.1149/2.064209jes.
- [121] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago und P. R. Bueno. „Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.2 (1999), S. 152–163. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00346-0.
- [122] D. R. Franceschetti. „Interpretation of Finite-Length-Warburg-Type Impedances in Supported and Unsupported Electrochemical Cells with Kinetically Reversible Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 138.5 (1991), S. 1368. DOI: 10.1149/1.2085788.
- [123] T. Jacobsen und K. West. „Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry“. *Electrochimica Acta* 40.2 (1995), S. 255–262. DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0192-3.
- [124] C. Ho. „Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films“. *Journal of The Electrochemical Society* 127.2 (1980), S. 343. DOI: 10.1149/1.2129668.
- [125] M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge“. *Electrochimica Acta* 243 (2017), S. 250–259. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.009.
- [126] I. Epelboin und M. Keddam. „Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance“. *Journal of The Electrochemical Society* 117.8 (1970), S. 1052. DOI: 10.1149/1.2407718.
- [127] M. D. Levi und D. Aurbach. „Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium“. *The Journal of Physical Chemistry B* 101.23 (1997), S. 4630–4640. DOI: 10.1021/jp9701909.
- [128] M. Schönleber und E. Ivers-Tiffée. „Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis“. *Electrochemistry Communications* 58 (2015), S. 15–19. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.05.018.
- [129] Witzenhausen und H. „Elektrische Batteriespeichermodelle: Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion“. Dissertation. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, 2017.
- [130] J. Euler und W. Nonnenmacher. „Stromverteilung in porösen Elektroden“. *Electrochimica Acta* 2.4 (1960), S. 268–286. DOI: 10.1016/0013-4686(60)80025-4.

- [131] R. de Levie. „On porous electrodes in electrolyte solutions“. *Electrochimica Acta* 8.10 (1963), S. 751–780. DOI: 10.1016/0013-4686(63)80042-0.
- [132] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee und H. Le Dao. „Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: The effect of pore size distribution“. *Electrochimica Acta* 44.20 (1999), S. 3513–3519. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00121-8.
- [133] E. Barsoukov, J. H. Kim, J. H. Kim, C. O. Yoon und H. Lee. „Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence“. *Solid State Ionics* 116.3–4 (1999), S. 249–261. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00411-1.
- [134] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling und J. Newman. „The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles“. *Journal of The Electrochemical Society* 147.8 (2000), S. 2930–2940. DOI: 10.1149/1.1393627.
- [135] F. La Mantia, J. Vetter und P. Novák. „Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries“. *Electrochimica Acta* 53.12 (2008), S. 4109–4121. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.12.060.
- [136] J. Illig, M. Ender, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „Modeling graphite anodes with serial and transmission line models“. *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 335–347. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.038.
- [137] H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma und T. Osaka. „Impedance Analysis with Transmission Line Model for Reaction Distribution in a Pouch Type Lithium-Ion Battery by Using Micro Reference Electrode“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.3 (2015), A434–A441. DOI: 10.1149/2.0341603jes.
- [138] J. Huang und J. Zhang. „Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), A1983–A2000. DOI: 10.1149/2.0901609jes.
- [139] D. Manka. „Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [140] M. Ender, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries“. *Electrochemistry Communications* 34 (2013), S. 130–133. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.05.037.
- [141] M. Ecker, T. K. D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery I. Determination of Parameters“. *Journal of The Electrochemical Society* 162.9 (2015), A1836–A1848. DOI: 10.1149/2.0551509jes.
- [142] M. Ender, J. Joos, T. Carraro und E. Ivers-Tiffée. „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“. *Electrochemistry Communications* 13.2 (2011), S. 166–168. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.12.004.

- [143] J. R. Wilson, J. S. Cronin, S. A. Barnett und S. J. Harris. „Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO₂ positive electrode“. *Journal of Power Sources* 196.7 (2011), S. 3443–3447. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.066.
- [144] M. Ender, J. Joos, T. Carraro und E. Ivers-Tiffée. „Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography“. *Journal of the Electrochemical Society* 159.7 (2012), A972–A980. DOI: 10.1149/2.033207jes.
- [145] P. R. Shearing, L. E. Howard, P. S. Jørgensen, N. P. Brandon und S. J. Harris. „Characterization of the 3-dimensional microstructure of a graphite negative electrode from a Li-ion battery“. *Electrochemistry Communications* 12.3 (2010), S. 374–377. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.12.038.
- [146] B. Yan, C. Lim, L. Yin und L. Zhu. „Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO₂ Cathode Based on X-ray Nano-CT Images“. *Journal of the Electrochemical Society* 159.10 (2012), A1604–A1614. DOI: 10.1149/2.024210jes.
- [147] M. Ender, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography“. *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 912–919. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.070.
- [148] M. Bauer. „Elektrische und mechanische Verfahren zur Detektion von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [149] M. Petzl. „Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium Plating in Lithium Ionen Batterien“. Dissertation. Ulm: Universität Ulm, 2015.
- [150] J. Wilhelm, S. Seidlmayer, P. Keil, J. Schuster, A. Kriele, R. Gilles und A. Jossen. „Cycling capacity recovery effect: A coulombic efficiency and post-mortem study“. *Journal of Power Sources* 365 (2017), S. 327–338. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.090.
- [151] P. J. Osswald, S. V. Erhard, A. Noel, P. Keil, F. M. Kindermann, H. Hoster und A. Jossen. „Current density distribution in cylindrical Li-Ion cells during impedance measurements“. *Journal of Power Sources* 314 (2016), S. 93–101. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.070.
- [152] S. V. Erhard, P. J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch und A. Jossen. „Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2707–A2719. DOI: 10.1149/2.0431514jes.
- [153] P. J. Osswald, S. V. Erhard, J. Wilhelm, H. E. Hoster und A. Jossen. „Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 162.10 (2015), A2099–A2105. DOI: 10.1149/2.0561510jes.

- [154] T. Waldmann, G. Geramifard und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Influence of current collecting tab design on thermal and electrochemical performance of cylindrical Lithium-ion cells during high current discharge“. *Journal of Energy Storage* 5 (2016), S. 163–168. DOI: 10.1016/j.est.2015.12.007.
- [155] S. Malmgren, K. Ciosek, R. Lindblad, S. Plogmaker, J. Kühn, H. Rensmo, K. Edström und M. Hahlin. „Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI“. *Electrochimica Acta* 105 (2013), S. 83–91. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.118.
- [156] EL-Cell GmbH. *ECC-PAT-Core Experimentalzellgehäuse*. URL: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-pat-core>.
- [157] G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason und L. R. Pederson. „Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I — simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements“. *Solid State Ionics* 91.3-4 (1996), S. 191–201. DOI: 10.1016/S0167-2738(96)83019-0.
- [158] D. W. Dees, A. N. Jansen und D. P. Abraham. „Theoretical examination of reference electrodes for lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 1001–1006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.128.
- [159] M. Ender, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations“. *Journal of The Electrochemical Society* 159.2 (2012), A128. DOI: 10.1149/2.100202jes.
- [160] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann und F. La Mantia. „The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells“. *Electrochemistry Communications* 22 (2012), S. 120–123. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.06.010.
- [161] M. D. Levi, V. Dargel, Y. Shilina, D. Aurbach und I. C. Halalay. „Impedance Spectra of Energy-Storage Electrodes Obtained with Commercial Three-Electrode Cells: Some Sources of Measurement Artefacts“. *Electrochimica Acta* 149 (2014), S. 126–135. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.10.083.
- [162] Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda und M. Itagaki. „Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method“. *Journal of Power Sources* 288 (2015), S. 168–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.065.
- [163] M. Ender, J. Illig und E. Ivers-Tiffée. „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2016), A71–A79. DOI: 10.1149/2.0231702jes.
- [164] J. Costard, M. Ender, M. Weiss und E. Ivers-Tiffée. „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2016), A80–A87. DOI: 10.1149/2.0241702jes.

- [165] F. La Mantia, C. D. Wessells, H. D. Deshazer und Y. Cui. „Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries“. *Electrochemistry Communications* 31 (2013), S. 141–144. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.03.015.
- [166] Solartron Analytical. *Solartron 1470E Zelltestsystem*. URL: <http://www.ameteksi.com/products/potentiostats/multichannel/celltest-multichannel-potentiostat>.
- [167] Keysight Technologies. URL: <http://www.keysight.com/main/home.jsp?cc=DE&lc=ger>.
- [168] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. P. Schmidt, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée. „Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling“. *Journal of the Electrochemical Society* 159.7 (2012), A952–A960. DOI: 10.1149/2.030207jes.
- [169] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells“. *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 670–679. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.020.
- [170] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz und E. Ivers-Tiffée. „Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy“. *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5342–5348. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121.
- [171] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko und J. Jamnik. „The Importance of Interphase Contacts in Li Ion Electrodes: The Meaning of the High-Frequency Impedance Arc“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.10 (2008), A170–A174. DOI: 10.1149/1.2964220.
- [172] J. Y. Song, Y. Y. Wang und C. C. Wan. „Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride) A Comparison with Polypropylene Separators“. *Journal of The Electrochemical Society* 147.9 (2000), S. 3219. DOI: 10.1149/1.1393886.
- [173] V. Srinivasan und J. Newman. „Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode“. *Journal of The Electrochemical Society* 151.10 (2004), A1517. DOI: 10.1149/1.1785012.
- [174] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras und F. Weill. „Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model“. *Nature materials* 7.8 (2008), S. 665–671. DOI: 10.1038/nmat2230.
- [175] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida und J. Selman. „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon“. *Electrochimica Acta* 47.6 (2001), S. 885–890. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00799-X.
- [176] J. Schmalstieg. „Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, 2017.

- [177] A. Funabiki. „Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder“. *Journal of The Electrochemical Society* 145.1 (1998), S. 172. DOI: 10.1149/1.1838231.
- [178] T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara und K. Suzuki. „Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Fiber“. *Journal of The Electrochemical Society* 143.8 (1996), S. 2606–2610. DOI: 10.1149/1.1837055.
- [179] M. D. Levi und D. Aurbach. „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes“. *The Journal of Physical Chemistry B* 101.23 (1997), S. 4641–4647. DOI: 10.1021/jp9701911.
- [180] P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter und R. E. White. „Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite“. *Journal of The Electrochemical Society* 146.1 (1999), S. 8–14. DOI: 10.1149/1.1391556.
- [181] F. Puente León und H. Jäkel. *Signale und Systeme*. Berlin, München, Boston: DE GRUYTER, 2015. DOI: 10.1515/9783110403862.
- [182] L. O. Valoen und J. N. Reimers. „Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes“. *Journal of The Electrochemical Society* 152.5 (2005), A882. DOI: 10.1149/1.1872737.
- [183] D. Bernardi. „A General Energy Balance for Battery Systems“. *Journal of the Electrochemical Society* 132.1 (1985), S. 5. DOI: 10.1149/1.2113792.
- [184] J. P. Schmidt. „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [185] K. Ozawa. *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. DOI: 10.1002/9783527629022.
- [186] K. Maher und R. Yazami. „A thermodynamic and crystal structure study of thermally aged lithium ion cells“. *Journal of Power Sources* 261 (2014), S. 389–400. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.143.
- [187] K. Maher und R. Yazami. „A study of lithium ion batteries cycle aging by thermodynamics techniques“. *Journal of Power Sources* 247 (2014), S. 527–533. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.053.
- [188] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann und A. Jossen. „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells“. *Journal of Energy Storage* 8 (2016), S. 1–5. DOI: 10.1016/j.est.2016.09.002.

- [189] J. Sturm, F. B. Spingler, B. Rieger, A. Rheinfeld und A. Jossen. „Non-Destructive Detection of Local Aging in Lithium-Ion Pouch Cells by Multi-Directional Laser Scanning“. *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1342–A1351. DOI: 10.1149/2.0161707jes.
- [190] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen und R. Gilles. „Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction“. *Journal of Power Sources* 271 (2014), S. 152–159. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.168.
- [191] N. Paul, J. Wandt, S. Seidlmayer, S. Schebesta, M. J. Mühlbauer, O. Dolotko, H. A. Gasteiger und R. Gilles. „Aging behavior of lithium iron phosphate based 18650-type cells studied by in situ neutron diffraction“. *Journal of Power Sources* 345 (2017), S. 85–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.134.
- [192] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson und M. A. Danzer. „Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 317 (2016), S. 93–102. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.078.
- [193] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard und A. Jossen. „Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.8 (2016), A1595–A1606. DOI: 10.1149/2.0431608jes.
- [194] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen und A. Bund. „Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry“. *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 939–946. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.121.
- [195] B. Bitzer und A. Gruhle. „A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness“. *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 297–302. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142.
- [196] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser und P. Finamore. „Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses“. *Journal of The Electrochemical Society* 157.4 (2010), A499. DOI: 10.1149/1.3294790.
- [197] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄–Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging“. *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 439–450. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.080.
- [198] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄–NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“. *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 61–75. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.019.

- [199] M. Klett, R. Eriksson, J. Groot, P. Svens, K. Ciosek Högström, R. W. Lindström, H. Berg, T. Gustafson, G. Lindbergh und K. Edström. „Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄/graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis“. *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 126–137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.105.
- [200] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“. *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [201] T. Waldmann, N. Ghanbari, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Correlations between Electrochemical Data and Results from Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries“. *Journal of the Electrochemical Society* 162.8 (2015), A1500–A1505. DOI: 10.1149/2.0411508jes.
- [202] D. Burow, K. Sergeeva, S. Calles, K. Schorb, A. Börger, C. Roth und P. Heitjans. „Inhomogeneous degradation of graphite anodes in automotive lithium ion batteries under low-temperature pulse cycling conditions“. *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 806–814. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.033.
- [203] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen und G. Sextl. „Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression“. *Journal of Energy Storage* (2016). DOI: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [204] N. Ghanbari, T. Waldmann, M. Kasper, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Inhomogeneous Degradation of Graphite Anodes in Li-Ion Cells: A Postmortem Study Using Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)“. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.39 (2016), S. 22225–22234. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07117.
- [205] M. Lang, M. S. D. Darma, K. Kleiner, L. Riekehr, L. Mereacre, M. Ávila Pérez, V. Liebau und H. Ehrenberg. „Post mortem analysis of fatigue mechanisms in Li-Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ – LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ – LiMn₂O₄/graphite lithium ion batteries“. *Journal of Power Sources* 326 (2016), S. 397–409. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.010.
- [206] T. Waldmann u. a. „Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.10 (2016), A2149–A2164. DOI: 10.1149/2.1211609jes.
- [207] G. Ning, B. Haran und B. N. Popov. „Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates“. *Journal of Power Sources* 117.1-2 (2003), S. 160–169. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00029-6.
- [208] J. Christensen und J. Newman. „Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 152.4 (2005), A818. DOI: 10.1149/1.1870752.

- [209] S. Grolleau, A. Delaille, H. Gualous, P. Gyan, R. Revel, J. Bernard, E. Redondo-Iglesias und J. Peter. „Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions“. *Journal of Power Sources* 255 (2014), S. 450–458. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.098.
- [210] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria und M. W. Verbrugge. „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation“. *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 937–948. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [211] M. Lewerenz, J. Münnix, J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Knips und D. U. Sauer. „Systematic aging of commercial LiFePO₄|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging“. *Journal of Power Sources* 345 (2017), S. 254–263. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133.
- [212] FreedomCar. *FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles*. 2003.
- [213] VDA. *Test specification for Li-Ion Battery Systems for Hybrid Electrical Vehicles*. 2007.
- [214] M. Bauer, C. Guenther, M. Kasper, M. Petzl und M. A. Danzer. „Discrimination of degradation processes in lithium-ion cells based on the sensitivity of aging indicators towards capacity loss“. *Journal of Power Sources* 283 (2015), S. 494–504. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.130.
- [215] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 839–851. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [216] M. Safari und C. Delacourt. „Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 158.10 (2011), A1123. DOI: 10.1149/1.3614529.
- [217] U. Tröltzsch, O. Kanoun und H.-R. Tränkler. „Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy“. *Electrochimica Acta* 51.8-9 (2006), S. 1664–1672. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.148.
- [218] S. Brown, N. Mellgren, M. Vynnycky und G. Lindbergh. „Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 155.4 (2008), A320. DOI: 10.1149/1.2832654.
- [219] N. Mellgren, S. Brown, M. Vynnycky und G. Lindbergh. „Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society* 155.4 (2008), A304. DOI: 10.1149/1.2840015.

- [220] A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J.-Y. Delétage und J.-M. Vinassa. „Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks“. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems* 42.1 (2012), S. 487–494. DOI: 10.1016/j.ijepes.2012.04.050.
- [221] T. G. Zavalis, M. Klett, M. H. Kjell, M. Behm, R. W. Lindström und G. Lindbergh. „Aging in lithium-ion batteries: Model and experimental investigation of harvested LiFePO₄ and mesocarbon microbead graphite electrodes“. *Electrochimica Acta* 110 (2013), S. 335–348. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.081.
- [222] W. Waag, S. Käbitz und D. U. Sauer. „Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application“. *Applied Energy* 102 (2013), S. 885–897. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.09.030.
- [223] M. Klett, T. G. Zavalis, M. H. Kjell, R. W. Lindström, M. Behm und G. Lindbergh. „Altered electrode degradation with temperature in LiFePO₄/mesocarbon microbead graphite cells diagnosed with impedance spectroscopy“. *Electrochimica Acta* 141 (2014), S. 173–181. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.081.
- [224] C. T. Love, M. B. Virji, R. E. Rocheleau und K. E. Swider-Lyons. „State-of-health monitoring of 18650 4S packs with a single-point impedance diagnostic“. *Journal of Power Sources* 266 (2014), S. 512–519. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.033.
- [225] D. W. Abarbanel, K. J. Nelson und J. R. Dahn. „Exploring Impedance Growth in High Voltage NMC/Graphite Li-Ion Cells Using a Transmission Line Model“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.3 (2015), A522–A529. DOI: 10.1149/2.0901603jes.
- [226] B. Y. Liaw, E. Roth, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case und D. H. Dougherty. „Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 874–886. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00196-4.
- [227] J. Groot, M. Swierczynski, A. I. Stan und S. K. Kær. „On the complex ageing characteristics of high-power LiFePO₄/graphite battery cells cycled with high charge and discharge currents“. *Journal of Power Sources* 286 (2015), S. 475–487. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.001.
- [228] S. F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl und A. Jossen. „Non-linear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions“. *Journal of Energy Storage* 1 (2015), S. 44–53. DOI: 10.1016/j.est.2015.05.003.
- [229] S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger und A. Jossen. „Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life“. *Journal of Power Sources* 305 (2016), S. 191–199. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.096.

- [230] Q. Zhang und R. E. White. „Capacity fade analysis of a lithium ion cell“. *Journal of Power Sources* 179.2 (2008), S. 793–798. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.028.
- [231] M. Safari und C. Delacourt. „Simulation-Based Analysis of Aging Phenomena in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 158.12 (2011), A1436. DOI: 10.1149/2.103112jes.
- [232] X. Lin, J. Park, L. Liu, Y. Lee, A. M. Sastry und W. Lu. „A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society* 160.10 (2013), A1701–A1710. DOI: 10.1149/2.040310jes.
- [233] F. M. Kindermann, J. Keil, A. Frank und A. Jossen. „A SEI Modeling Approach Distinguishing between Capacity and Power Fade“. *Journal of The Electrochemical Society* 164.12 (2017), E287–E294. DOI: 10.1149/2.0321712jes.
- [234] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser und P. Finamore. „Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells“. *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), S. 3942–3948. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [235] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer. „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [236] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez und I. Villarreal. „Cycle ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions“. *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 573–587. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.153.
- [237] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw. „Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model“. *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 204–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [238] Jens Groot. „State-of-Health Estimation of Li-ion Batteries: Cycle Life Test Methods“. Diss. Göteborg: Chalmers University of Technology, 2012.
- [239] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng und Z. Li. „A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification“. *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 38–54. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.029.
- [240] A. Marongiu und D. U. Sauer. „On-board Aging Estimation using Half-cell Voltage Curves for LiFePO₄ Cathode-based Lithium-Ion Battery for Electric Vehicle Application“. *International Electric Vehicle Symposium* 28 (2015).
- [241] A. Marongiu, N. Nlandi, Y. Rong und D. U. Sauer. „On-board capacity estimation of lithium iron phosphate batteries by means of half-cell curves“. *Journal of Power Sources* 324 (2016), S. 158–169. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.041.

- [242] K. Kleiner, P. Jakes, S. Scharner, V. Liebau und H. Ehrenberg. „Changes of the balancing between anode and cathode due to fatigue in commercial lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 317 (2016), S. 25–34. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.049.
- [243] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu und B. Yann Liaw. „Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries“. *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.10 (2006), A454. DOI: 10.1149/1.2221767.
- [244] M. Dubarry und B. Y. Liaw. „Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell“. *Journal of Power Sources* 194.1 (2009), S. 541–549. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.036.
- [245] M. Dubarry, C. Truchot, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison und C. Michelbacher. „Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2C cycle aging“. *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10336–10343. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078.
- [246] C. Weng, Y. Cui, J. Sun und H. Peng. „On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression“. *Journal of Power Sources* 235 (2013), S. 36–44. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.012.
- [247] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw. „Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs“. *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 408–419. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.052.
- [248] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, V. M. García, J. C. Viera und M. González. „Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging“. *Journal of Power Sources* 321 (2016), S. 201–209. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.140.
- [249] S. Schindler und M. A. Danzer. „A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 343 (2017), S. 226–236. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.026.
- [250] I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia und G. L. Henriksen. „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 1. Technique and application“. *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), S. 295–303. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [251] K. Honkura, H. Honbo, Y. Koishikawa und T. Horiba. „State Analysis of Lithium-Ion Batteries Using Discharge Curves“. *ECS Transactions* 13 (2008), S. 61–73. DOI: 10.1149/1.3018750.
- [252] K. Honkura, K. Takahashi und T. Horiba. „Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis“. *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10141–10147. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.020.

- [253] K. Honkura und T. Horiba. „Study of the deterioration mechanism of LiCoO₂/graphite cells in charge/discharge cycles using the discharge curve analysis“. *Journal of Power Sources* 264 (2014), S. 140–146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.036.
- [254] S. Schindler und M. A. Danzer. „Influence of cell design on impedance characteristics of cylindrical lithium-ion cells: A model-based assessment from electrode to cell level“. *Journal of Energy Storage* 12 (2017), S. 157–166. DOI: 10.1016/j.est.2017.05.002.
- [255] W. Mathis und A. Reibiger. *Küpfmüller Theoretische Elektrotechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-54837-0.
- [256] F. C. Laman. „Inductive Impedance of a Spirally Wound LiMoS₂ Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 133.12 (1986), S. 2441. DOI: 10.1149/1.2108430.
- [257] P. Keil. „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [258] M. Guo und R. E. White. „Mathematical model for a spirally-wound lithium-ion cell“. *Journal of Power Sources* 250 (2014), S. 220–235. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.023.
- [259] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 2016-2017, 97th Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.
- [260] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song und V. S. Battaglia. „Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells“. *Journal of Power Sources* 207 (2012), S. 134–140. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.122.
- [261] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles und H. A. Gasteiger. „Aging Analysis of Graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance“. *Journal of the Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2737–A2746. DOI: 10.1149/2.0721514jes.
- [262] M. Safari und C. Delacourt. „Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 158.5 (2011), A562. DOI: 10.1149/1.3567007.
- [263] J. Fan und S. Tan. „Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures“. *Journal of The Electrochemical Society* 153.6 (2006), A1081. DOI: 10.1149/1.2190029.
- [264] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C. G. Couceiro, K. Trad, B. P. Matadi und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells“. *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1232–A1238. DOI: 10.1149/2.0591607jes.

- [265] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng und G. Liu. „Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles“. *Journal of Power Sources* 286 (2015), S. 309–320. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.178.
- [266] H. Zheng, L. Tan, L. Zhang, Q. Qu, Z. Wan, Y. Wang, M. Shen und H. Zheng. „Correlation between lithium deposition on graphite electrode and the capacity loss for LiFePO₄/graphite cells“. *Electrochimica Acta* 173 (2015), S. 323–330. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.039.
- [267] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, V. M. García, J. C. Viera und M. González. „Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule“. *Journal of Power Sources* 356 (2017), S. 36–46. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.072.
- [268] M. Ecker, P. Shafiei Sabet und D. U. Sauer. „Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis“. *Applied Energy* 206 (2017), S. 934–946. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.08.034.
- [269] C. R. Birkel, E. McTurk, S. Zekoll, F. H. Richter, M. R. Roberts, P. G. Bruce und D. A. Howey. „Degradation Diagnostics for Commercial Lithium-Ion Cells Tested at – 10°C“. *Journal of the Electrochemical Society* 164.12 (2017), A2644–A2653. DOI: 10.1149/2.1401712jes.
- [270] M. Lewerenz, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Post-mortem analysis on LiFePO₄ | Graphite cells describing the evolution & composition of covering layer on anode and their impact on cell performance“. *Journal of Power Sources* 369 (2017), S. 122–132. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.003.
- [271] L. E. Downie, L. J. Krause, J. C. Burns, L. D. Jensen, V. L. Chevrier und J. R. Dahn. „In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry“. *Journal of the Electrochemical Society* 160.4 (2013), A588–A594. DOI: 10.1149/2.049304jes.
- [272] C. von Lüders, V. Zinth, S. V. Erhard, P. J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles und A. Jossen. „Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction“. *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 17–23. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.032.
- [273] T. Waldmann, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments“. *Electrochimica Acta* 178 (2015), S. 525–532. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.056.

- [274] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, P. Keil, M. Wachtler, M. A. Danzer und A. Jossen. „Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response“. *Journal of Energy Storage* 10 (2017), S. 1–10. DOI: 10.1016/j.est.2016.11.006.
- [275] T. F. Fuller. „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (1994), S. 1. DOI: 10.1149/1.2054684.
- [276] Texture Fabrik. URL: <https://texturefabrik.com/>.
- [277] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl und M. A. Danzer. „Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 304 (2016), S. 170–180. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.044.
- [278] A. Barai, G. H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon und P. Jennings. „A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy“. *Journal of Power Sources* 280 (2015), S. 74–80. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.097.
- [279] F. M. Kindermann, A. Noel, S. V. Erhard und A. Jossen. „Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements“. *Electrochimica Acta* 185 (2015), S. 107–116. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.108.
- [280] P. Keil und A. Jossen. „Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells“. *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 125–141. DOI: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- [281] M. Ecker. „Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries: An Experimental and Simulation Approach“. Dissertation. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, 2016.
- [282] A. Nyman, M. Behm und G. Lindbergh. „Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆–EC–EMC electrolyte“. *Electrochimica Acta* 53.22 (2008), S. 6356–6365. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.023.

Tabellenverzeichnis

3.1	Prozessierung der Einzelelektroden der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 18650 Zellen.	49
3.2	Ableiter- und Beschichtungsdicken der Einzelelektroden der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 18650 Zellen.	50
3.3	Betriebsparameter der Experimentalzellen in der Nachformierung.	55
3.4	Charakteristische Frequenzen der Ladungstransferprozesse P_{CT}^* von Elektroden aus Zelle A und B bei $T = 25^\circ\text{C}$	70
3.5	Identifizierte Parameterwerte für das Impedanzmodell für die Graphitanode aus Zelle A entsprechend Abb. 3.19 ($T = 25^\circ\text{C}$, $SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle).	75
3.6	Identifizierte Parameterwerte für das Impedanzmodell der LiFePO_4 -Kathode aus Zelle A entsprechend Abb. 3.20 ($T = 25^\circ\text{C}$, $SOC = 50\%$ bezogen auf die Vollzelle).	76
3.7	Effektive Potentialänderung der Graphithalbzelle während Entropiemessung in Abhängigkeit des untersuchten Temperaturintervalls.	79
4.1	Windungsanzahl und quadratisches Verhältnis der Windungszahlen für $N_{el} = 4$ Segmente im planaren Leitermodell (Abb. 4.9).	98
4.2	Schätzwerte für Selbstinduktivitäten δL_{el}^* der Segmente im planaren Leitermodell.	101
4.3	Relative Veränderung der Verteilungsparameter des kathodischen Ladungstransferpeaks und des resultierenden Ladungstransferwiderstands über Zyklenzahl.	112
5.1	Vergleich der Zeitdauern bis zum vollständigen Abbau des Mischpotentials in differentiellen Spannungsprofilen (Abb. 5.6 b)) und dem Übergang von Relaxationsprozess ① in ② in der Impedanzrelaxation (Abb. 5.12).	144
A.1	Aus Lichtmikroskopieschnitten bestimmte geometrische Kenngrößen von Zelltyp A.	209
A.2	Zusammenstellung der charakteristischen, aus dem Impedanzspektrum der symmetrischen Li-Li-Zelle extrahierten Parameter ($T = 25^\circ\text{C}$).	211

A Anhang

A.1 Untersuchte Zellen

Zelle A

Bezeichnung: A123 APR18650 M1A

Zellauslegung: Hochleistung

Zellchemie: Graphit/Eisenphosphat

Nominelle Kapazität: 1,1 Ah

Spannungsbereich: 2,0 - 3,6 V

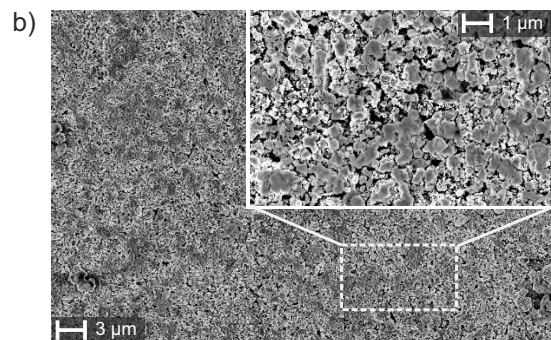
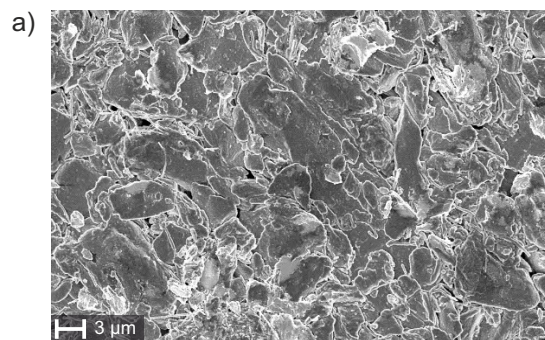


Abbildung A.2: SEM-Aufnahme der Elektroden aus Zelle A: a) Graphitanode, b) LiFePO₄-Kathode. Die Graphitanode besitzt eine deutliche größere durchschnittliche Partikelgröße als die LiFePO₄-Kathode. In [3] (S. 110/111) werden für eine vergleichbare Hochleistungszelle von Sony Werte für den durchschnittlichen Partikeldurchmesser von $\overline{D}_{\text{part}}^{\text{NE}} = 4,2 \mu\text{m}$ bzw. $\overline{D}_{\text{part}}^{\text{PE}} = 0,2 \mu\text{m}$ angegeben.

Zelle B

Bezeichnung: Samsung ICR18650-26F

Zellauslegung: Hochenergie

Zellchemie: Graphit/NMC-Blend

Nominelle Kapazität: 2,6 Ah

Spannungsbereich: 2,75 - 4,2 V



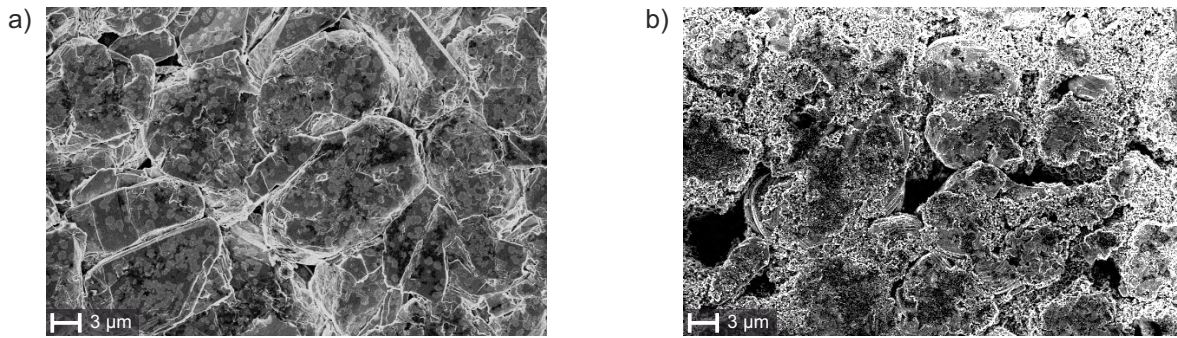


Abbildung A.4: SEM-Aufnahme der Elektroden aus Zelle B: a) Graphitanode, b) NMC-Blend-Kathode. Die durchschnittlichen Partikelgrößen von sowohl Anode als auch Kathode sind deutlich größer als die der jeweiligen Elektrode aus Zelle A.

A.2 Bestimmung geometrischer Parameter in 18650 Zellen über lichtmikroskopische Schnittbilder

Die Parametrierung der elektrischen Domäne des in Abs. 4.3.1.1 vorgestellten makroskopischen Zellmodells erfordert die Bestimmung spezieller geometrischer Kenngrößen der kommerziellen Rundzelle. So müssen für die Bestimmung der Selbstinduktivitäten der äquidistant diskretisierten Segmente die Windungszahlen jedes Segments längs der Ableiter bekannt sein. Für die Berechnung letzterer nach Glg. (4.15) muss wiederum die Dicke einer Elektrodenwiderholeinheit d_{el} bekannt sein. Diese lässt sich bei Kenntnis der Dicken beider Ableiter, Beschichtungen und des Separators mit Glg. (4.14) berechnen. Allerdings ist die Messung mittels Mikrometerschraube fehleranfällig und die Dicke der Aktivmaterialbeschichtung kann potentiell entlang des Ableiters variieren.

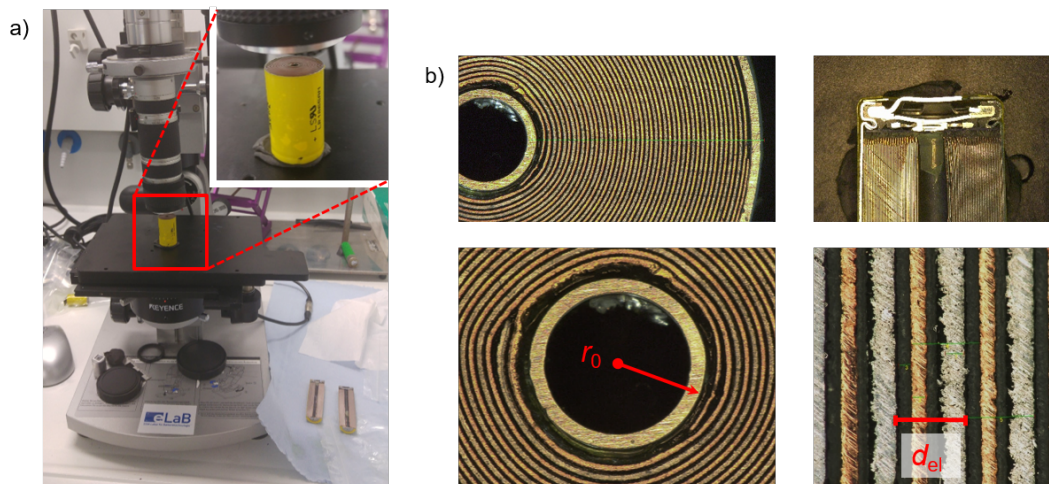


Abbildung A.5: a) Aufbau des Mikroskopie-Messplatzes zur Aufnahme der Schnittbilder (ZSW eLaB), b) radiale bzw. laterale Schnittbilder zur Bestimmung geometrischer Kenngrößen (d_{el} : Dicke einer Elektrodenwiderholeinheit, r_0 : Außenradius des Centerpins in der Mitte des Zellwickels).

Aus diesem Grund werden der Zellaufbau und die Ableitergeometrie der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zellen über laterale und radiale Schnittbilder untersucht. Dazu werden die Zellen im Neuzustand potentiodynamisch auf 0 V geg. Li/Li⁺ entladen und anschließend unter ambienten Bedingungen mittels eines speziellen, fettgeschmierten Sägaufbaus mittig vertikal bzw. horizontal zerteilt. Die Aufnahme der Schnittbilder erfolgt an einem digitalen Auflichtmikroskop der Firma Keyence® (Abb. A.5 a)). Während sich die radialen Schnittbilder besonders für die Bestimmung des Radius' des Centerpins r_0 eignen, lassen sich die Gesamtanzahl von Windungen N_w sowie d_{el} bevorzugt anhand lateraler Schnitte bestimmen. Die identifizierten Werte finden sich in Tabelle A.1. In den letzten beiden Spalten ist der aus den Schnitten bestimmte Wert für N_w mit dem mittels Glg. (4.15) berechneten verglichen. Die Abweichung von nur einer Windung deutet darauf hin, dass die mathematische Beschreibung des Elektrodenwickels über die Archimedes-Spirale prinzipiell zulässig ist, die inhomogene Kompression des Wickels bei Berechnung von N_w jedoch tendenziell zu einer Überschätzung führt. Für die Parametrierung des makroskopischen Zellmodells in Absatz 4.3.1.1 wird daher auf die aus den Schnitten bestimmte Windungszahl zurückgegriffen.

Parameter	d_{el} / cm	r_0 / cm	N_w (aus Schnitten)	N_w (berechnet)
Wert	0,0293	0,165	22	23

Tabelle A.1: Aus Lichtmikroskopieschnitten bestimmte geometrische Kenngrößen von Zelltyp A.

A.3 Identifikation in symmetrischen Lithium-Lithium-Zellen

Die spezifische ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten (σ_{ion}) ist ein wichtiger Parameter in der Identifikation der dominierenden Verlustprozesse (Abs. 3.3.2) und außerdem unabdingbar für die Modellierung der verteilten Interkalation im Mischphasenmodell (Abs. 5.3.1). Für die Modellerweiterung des Mischphasenmodells um die Lithium-Metallabscheidung ist außerdem die Austauschstromdichte der Plating-Stripping-Reaktion ($j_{0,plat}$) ein unabdingbarer Parameter (siehe Abs. 5.3.2.1). Für die Bestimmung dieser Parameter ist die symmetrische Lithium-Lithium-Zelle die ideale Plattform, da die Bestimmung von σ_{ion} nicht durch die Porositäten der verwendeten Elektroden verfälscht wird (zum Einfluss von ionischer Migration in den Elektrodenporen sei auf Abs. 2.4.2.2 verwiesen). Das Zellsetup der symmetrischen Li-Li-Zelle ist identisch mit dem in Abs. 3.2.1 vorgestellten Halbzellsetup, mit dem Unterschied, dass die Arbeitselektrode ebenfalls aus einem 18 mm Lithiumplättchen besteht. Beide Elektroden sind über zwei GF/A Separatoren mit einer nominellen Dicke von je $d_{sep} = 220 \mu m$ voneinander getrennt.

Gemäß Glg. (3.1) lässt sich σ_{ion} aus dem ohmschen Offset der Impedanz bei hohen Frequenzen

bestimmen, falls die elektrischen Verluste in der Zelle als vernachlässigbar angesehen werden:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{1}{R_0} \frac{l_{\text{el}}}{A_{\text{el}}} \quad (\text{A.1})$$

Da sowohl l_{el} als auch A_{el} in der symmetrischen Li-Li-Zelle wohl definiert sind (s.o.), lässt sich σ_{ion} bei Kenntnis des ohmschen Offsets R_0 einfach bestimmen. In dieser Arbeit wird dabei die Annahme getroffen, dass die Tortuosität des Separators vernachlässigbar ist, d.h. dass für das Separatorvolumen $N_{\text{M}} \approx 1$ gilt (siehe Glg. (2.63)). Eine Besonderheit in Bezug auf das Impedanzverhalten von Li-Elektroden in typischen organischen Elektrolyten ist die heterogen-dendritische Abscheidung bzw. Auflösung von Lithium in der Plating-Stripping-Reaktion, die zu einer Verringerung der Grenzflächenimpedanz bei Zyklisierung führt ([23], S.67 ff.).

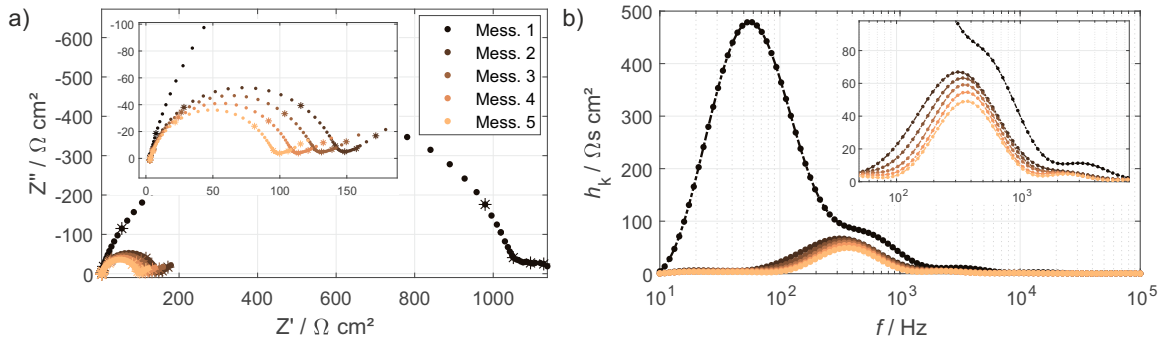


Abbildung A.6: Impedanzcharakteristik einer Lithium-Lithium-Experimentalzelle mit LP30 Elektrolyt und zwei GF/A Separatoren in einer Sequenz von Plating-Stripping Mikrozyklen ($T = 25^\circ \text{C}$): a) Nyquistplot und b) Verteilungsfunktion ($\lambda = 10^{-9}$).

Dies ist in Abb. A.6 a) verdeutlicht, in dem die Impedanzspektren einer Li-Li-Zelle in Referenztests in einer Sequenz von vier Mikrozyklen (Laden/Entladen der Zelle mit $I_{\text{ch}} = I_{\text{dis}} = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ mit Ladedurchsätzen von $Q_{\text{ch}} = Q_{\text{dis}} = 1 \text{ mAh cm}^{-2}$) gezeigt sind. Das kontinuierliche Ablösen und Abscheiden von Lithium aus/auf beiden Elektroden der symmetrischen Zelle führt offenbar zu einer Vergrößerung der Elektrodenoberfläche und damit einer Verringerung des Ladungstransferwiderstands. Dies lässt sich auch der Verteilungsfunktion nachvollziehen, in der der Peak des Ladungstransferprozesses bei $f_{\text{char}} \approx 350 \text{ Hz}$ im Laufe der Zyklisierung zusammenschrumpft (Abb. A.6 b)). Den Wert für den ohmschen Offset beeinträchtigt dies jedoch kaum, wie dem Inset aus Abb. A.6 a) entnommen werden kann. Dieser liegt bei $R_0^{\text{Li-Li}} = 3,3 \Omega \text{ cm}^2$, woraus sich für σ_{ion} mit Glg. (A.1) ein Wert von $13,3 \text{ mS cm}^{-1}$ ($T = 25^\circ \text{C}$) ergibt. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur berichteten [182, 282].

Zur Bestimmung der Austauschstromdichte der Plating-Stripping-Reaktion ($j_{0,\text{plat}}$) wird die Approximation der Butler-Volmer-Gleichung im Kleinsignalbereich unter Annahme einer symmetrischen Reaktionskinetik ($\alpha^{\text{ox}} = \alpha^{\text{red}} = 0,5$, Glg. (2.20)) herangezogen. Der Ladungstransferwiderstand kann dabei aus dem Fit eines R-RQ-ESB an das gemessene Vollzellspektrum

(Messung 5 in Sequenz) bestimmt werden, wenn berücksichtigt wird, dass die Impedanz einer der Li-Elektroden der Hälfte der Vollzellimpedanz entspricht. Dies führt auf eine Austauschstromdichte von $j_{0,\text{plat}} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Der Wert ist im Vergleich zu dem in der Literatur berichteten ($\approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ [141]) um knapp eine Größenordnung kleiner. Allerdings wurde in [141] auch ein EC:EMC basiertes Elektrolytsystem verwendet und die Impedanzspektren in klassischen Knopfzellgehäusen statt in EL-Cell[®]-Gehäusen vermessen. Es bleibt festzuhalten, dass die Bestimmung von $j_{0,\text{plat}}$ auch aufgrund der Zeitvarianz der Lithiumelektroden mit einer bestimmten Unsicherheit behaftet ist, die ggf. eine Anpassung des Wertes abhängig vom Verwendungszweck erforderlich macht. In Tabelle A.2 sind die bestimmten Werte zusammengefasst.

Parameter	$\sigma_{\text{ion}}/\text{S cm}^{-1}$	$j_{0,\text{plat}}/\text{A cm}^{-2}$
Bedeutung	Spez. ionische Leitfähigkeit	Austauschstromdichte Plating-Stripping-Reaktion
Wert	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.2: Zusammenstellung der charakteristischen, aus dem Impedanzspektrum der symmetrischen Li-Li-Zelle extrahierten Parameter ($T = 25^\circ\text{C}$).

A.4 Betreute studentische Arbeiten

- Seyedmehdi Hosseinasab. „Modeling and Simulation of Half-Cell Potentials in reconstructed commercial Lithium-Ion Cells“, Masterarbeit, Helmholtz-Institut Ulm, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.

A.5 Publikationsliste

Begutachtete wissenschaftliche Artikel

- [1] M. Weinberger, C. Pfeifer, S. Schindler, T. Diemant, R. J. Behm und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Submicron-sized Silicon Oxycarbide Spheres as Anodes for Alkali Ion Batteries“. *Journal of Materials Chemistry A* 3.47 (2015), S. 23707–23715. DOI: 10.1039/C5TA06277B.
- [2] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl und M. A. Danzer. „Voltage Relaxation and Impedance Spectroscopy as in-operando Methods for the Detection of Lithium Plating on graphitic Anodes in commercial Lithium-Ion Cells“. *Journal of Power Sources* 304 (2016), S. 170–180. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.044.
- [3] S. Schindler, A. Weiß, S. Galbiati, F. Mack, M. A. Danzer und R. Zeis. „Identification of Polarization Losses in High-Temperature PEM Fuel Cells by Distribution of Relaxation Times Analysis“. *ECS Transactions* 75.14 (2016), S. 45–53. DOI: 10.1149/07514.0045ecst.
- [4] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, P. Keil, Wachtler Mario, M. A. Danzer und A. Jossen. „Multi-Phase Formation induced by kinetic Limitations in Graphite-based Lithium-Ion Cells: Analyzing the Effects on Dilatation and Voltage Response“. *Journal of Energy Storage* 10 (2017), S. 1–10.
- [5] S. Schindler und M. A. Danzer. „A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources* 343 (2017), S. 226–236. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.026.
- [6] S. Schindler und M. A. Danzer. „Influence of Cell Design on Impedance Characteristics of Cylindrical Lithium-Ion Cells: A model-based Assessment from Electrode to Cell Level“. *Journal of Energy Storage* 12 (2017), S. 157–166.
- [7] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer und R. Zeis. „Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra“. *Electrochimica Acta* 230 (2017), S. 391–398. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.011.

Konferenzbeiträge

- [1] S. Schindler und M. A. Danzer. *Impedance Spectroscopy from Electrode to Cell Level: A model-based Reconstruction of electrical and electrochemical Loss Processes in commercial Lithium-Ion Cells*. 2nd SCI Meeting "Multiscale Modeling of Energy Storage Materials", HZB Berlin, Germany, 2016-11-10.
- [2] S. Schindler, A. Weiß, S. Galbiati, F. Mack, M. A. Danzer und R. Zeis. *Identification of Polarization Losses in High Temperature PEM Fuel Cells by Distribution of Relaxation Times Analysis*. ECS Prime 2016, Honolulu, USA, 2016-10-02.
- [3] M. A. Schmid, S. Galbiati, N. Bevilacqua, S. Schindler, M. A. Danzer, J. Kaczerowski und R. Zeis. *Characterization of High Temperature PEM Fuel Cells for Electrochemical Hydrogen Pumping*. ECS Meeting, National Harbour, USA, 2017-10-01.
- [4] S. Schindler und M. A. Danzer. *Quantitative Reconstruction of Half-Cell Impedances of Commercial Lithium-Ion Cells by Three Electrode Measurements & Impedance Modeling*. ECS Prime 2016, Honolulu, USA, 2016-10-05.
- [5] S. Schindler, S. Hosseiniinasab und M. A. Danzer. *Detection of Critical Operation Modes in Lithium-Ion Cells by a physically based, online applicable Model based on Half-Cell Potentials*. ModVal 14, Karlsruhe, Germany, 2017-03-02.
- [6] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer und R. Zeis. *Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra*. 7th International Conference "Fundamentals & Development of Fuel Cells", Stuttgart, Germany, 2017-01-31.
- [7] M. A. Danzer, M. Bauer, S. Schindler und M. Petzl. *Detection and Characterization of Lithium Plating in Commercial Cells*. AABC Europe 2016, Mainz, Germany, 2016-01-25.
- [8] M. A. Danzer, M. Bauer, S. Schindler und M. Petzl. *Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation from a Systems Perspective*. 15th Ulm Electrochemistry Talks, Ulm, Germany, 2016-07-20.
- [9] S. Schindler und M. A. Danzer. *Coupled thermodynamic-kinetic Model Framework for Elucidation of Electrode Balancing and Degradation Modes in commercial Lithium-Ion Cells*. 15th Ulm Electrochemistry Talks, Ulm, Germany, 2016-07-20.
- [10] D. Manka, S. Schindler, P. Berg und E. Ivers-Tiffée. *Optical Impedance Spectroscopy - a Technique for Characterizing the Lithium Intercalation Process in a Porous Graphite Electrode*. 227th ECS Meeting, Chicago, USA, 2015-05-24.
- [11] S. Schindler, M. Petzl und M. A. Danzer. *Direct Detection of Lithium Plating in a pre-aged LiFePO₄/Graphite Cell*. 8th ABAA8, Bilbao, Spain, 2015-09-30.

- [12] S. Schindler, S. Hein, A. Latz und M. A. Danzer. *Lithium Deposition/Depletion Behavior of Commercial Lithium-Ion Cells: An experimental and model-based Study on Stripping Efficiency*. Kraftwerk Batterie, Münster, Germany, 2016-04-26.
- [13] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, C. v. Lüders, Wachtler Mario, M. A. Danzer und A. Jossen. *Understanding Dilatation and Dilatation Relaxation Behavior of Graphite-Based Lithium-Ion Cells*. TUM Workshop on Battery Degradation, Munich, Germany, 2016-04-18.
- [14] S. Schindler und M. A. Danzer. *Methods for Detection and Quantification of Lithium Deposition in commercial Lithium-Ion Cells during Operation*. TUM Workshop on Battery Degradation, Munich, Germany, 2016-04-18.
- [15] S. Schindler, A. Weiß, S. Galbiati, M. A. Danzer und R. Zeis. *Distribution of Relaxation Times Analysis of High Temperature PEMFC Impedance Spectra*. CARISMA 2017, Newcastle, Great Britain, 2017-04-09.
- [16] M. Bauer, S. Schindler, H. Cheetamun und M. A. Danzer. *Design of optimized Current Profiles for Fast Charging of Lithium-Ion Batteries*. Kraftwerk Batterie, Aachen, Germany, 2017-03-29.
- [17] S. Schindler und M. A. Danzer. *Impedance Spectroscopy from Electrode to Cell Level: A model-based Reconstruction Methodology to assign electrical and electrochemical Loss Processes in commercial Lithium-Ion Cells*. Kraftwerk Batterie, Aachen, Germany, 2017-03-29.
- [18] M. A. Danzer, S. Schindler und M. Hahn. *Distribution of Relaxation Times Analysis and Polarization Modelling of Fuel Cells and Batteries*. 3rd Advanced School on Impedance Spectroscopy, Chemnitz, Germany, 2017-09-27.
- [19] S. Schindler und M. A. Danzer. *Distribution of Relaxation Times and Peak Fitting as Basis for diagnostic and predictive Degradation Analysis of commercial Lithium-Ion Cells*. 10th International Workshop on Impedance Spectroscopy, Chemnitz, Germany, 2017-09-28.

A.6 Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Nachname: Stefan Schindler
Geburtsdatum: 28.10.1986
Geburtsort: Karlsruhe

Ausbildung

2007-2014 Studium der Elektro- und Informationstechnik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Abschluss: Master of Science.
2006-2007 Zivildienst, Kindertagesstätte „Monelli“, Karlsruhe.
2006 Abitur, Kant-Gymnasium, Karlsruhe.

Masterarbeit

Titel *Validierung eines elektrochemischen Ersatzschaltbildes für Graphit-elektroden mit elektrooptischen Impedanzmessungen*
Betreuer Dr.-Ing. Daniel Manka, Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Institut Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Beschreibung Die Arbeit thematisiert die Parametrierung eines elektrochemischen Leitermodells für Graphitelektroden über eine Kombination von elektrochemischer und elektrooptischer Impedanzspektroskopie. Dazu wird ein elektrooptisches Gütemaß entwickelt und an gemessenen Datensätzen validiert. Desweiteren behandelt die Arbeit die stationäre elektrochemisch-optische Charakteristik von Graphitelektroden und die daraus gefolgerte elektrochemisch-optische Hysterese.

Bachelorarbeit

Titel	<i>Organische Leuchtdioden mit flüssigprozessierbaren Emissionsschichten aus kleinen Molekülen</i>
Betreuer	Dr.-Ing. Thai-Hung Do, Prof. Dr. Uli Lemmer
Institut	Lichttechnisches Institut (LTI), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Beschreibung	Die Arbeit behandelt die Optimierung der Emissionsschichten von im Spin-Coating-Verfahren hergestellten organischen Leuchtdioden durch Beimischung von verschiedenen Polymeren in die auf kleinen Molekülen basierenden Hostmatrix. Der Einfluss der Polymere wird durch morphologische (Licht- und Rasterkraftmikroskop) und elektrisch-optische Charakterisierungsverfahren (Photolumineszenzspektroskopie, Leuchtdichte- und Stromeffizienzmessung) untersucht und quantifiziert.

Wissenschaftliche Erfahrung

2018	Forschungsaufenthalt am Hawaii Natural Energy Institute, Honolulu, Hawaii (USA) unter der fachlichen Leitung von Dr. Matthieu Dubarry, Electrochemical Power Systems Laboratory
2014-2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Institut Ulm (HIU), Ulm, Abteilung Systeme I / Batteriemanagement & Monitoring (Leitung: Prof. Dr. Werner Tillmetz) <ul style="list-style-type: none">• 2016 - Vorstandsmitglied des HIU Doktorandenclubs• 2015/2016 - Übungsleiter <i>Battery Systems Engineering</i> als Teil des Programms <i>Energy Science and Technology</i> der Universität Ulm